

Ю.В. ТОКАРЕВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук (tokarev\_01@list.ru), Е.О. ГИНЧИЦКИЙ<sup>1</sup>, бакалавр (umbertu2002@gmail.com), Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук; А.Ф. БУРЬЯНОВ<sup>2</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

<sup>2</sup> Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

## Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности

Изучено влияние однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) совместно с добавками различной дисперсности на физико-механические свойства и структуру гипсового камня посредством механических испытаний, ИК спектрального метода и РЭМ. ОУНТ совместно с добавками различной природы и дисперсности по-разному влияют на физико-механические показатели гипсового вяжущего. Наилучшие результаты получены при использовании ОУНТ (0,002%) и портландцемента (3%) с формированием плотной структуры с большим количеством кристаллогидратов, что подтверждено ИК-анализом и РЭМ. При использовании ОУНТ микрокремнезема и метакаолина достигается незначительное улучшение механических показателей. Вероятно, это связано с неравномерностью распределения частиц в объеме гипсовой матрицы. Следует отметить, что при использовании модификаторов, вводимых как совместно, так и отдельно, образуются новообразования, сильно отличающиеся по форме и размеру от контрольных образцов.

**Ключевые слова:** гипсовое вяжущее, однослойные углеродные нанотрубки, портландцемент, микрокремнезем, метакаолин.

Yu.V. TOKAREV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (tokarev\_01@list.ru), E.O. GINCHITSKY<sup>1</sup>, Bachelor (umbertu2002@gmail.com), G.I. YAKOVLEV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), A.F. BUR'YANOV<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering)

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, 426069, Izhevsk, Russian Federation)

<sup>2</sup> Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)

### Efficiency of Modification of a Gypsum Binder with Carbon Nanotubes and Additives of Various Dispersity

The influence of one-layer carbon nanotubes (OCNT) with additives of different dispersity on physical-mechanical properties and structure of gypsum stone has been studied with the use of mechanical tests, IR spectral method and REM. OCNT in combination with additives of various nature and dispersity differently impacts on physical-mechanical characteristics of the gypsum binder. The best results with the formation of dense structure with a great number of crystalline hydrates are obtained when OCNT (0.002%) and Portland cement are used, this is confirmed by the IR-analysis and REM. An insignificant improvement of mechanical characteristics is reached when OCNT, microsilica, and metakaolin are used. Probably, it is connected with the irregularity of particles distribution in the gypsum matrix volume. It is necessary to note that when modifiers, introduced jointly or separately, are used, new formations that differ in shape and size from control samples are generated.

**Keywords:** gypsum binder, one-layer carbon nanotubes, Portland cement, microsilica, metakaolin.

Гипсовые вяжущие, обладая комплексом полезных свойств, не находят должного применения в строительстве из-за недостаточной водостойкости и долговечности. Условия протекания гидратации и формирования кристаллогидратных структур оказывают существенное влияние на количество кристаллов и пористость искусственного камня, плотность и прочность контактов между кристаллами и соответственно на физико-механические характеристики. Использование наноструктур, обладающих огромной удельной поверхностью и избыточной поверхностной энергией, можно регулировать структуру гидратных новообразований [1–3]. При этом наносистемы могут рассматриваться как центры кристаллизации [4] при использовании наночастиц, как микронаполнители с армирующим эффектом – при использовании нановолокон [5].

Применение наноразмерных частиц позволяет ускорить кинетику набора прочности бетона, повысить марку по морозостойкости и водонепроницаемости [6], уплотнить и упрочнить цементный камень как в объеме, так и на границе раздела фаз [7]. Эффективность действия наносистем в вяжущей матрице зависит от вида и типа наноструктур, геометрических размеров и концентрации наночастиц, однородности их распределения в объеме матрицы. В то же время эффективность углеродных наносистем значительно зависит и от наличия других добавок, которые также влияют на процессы растворения и гидратообразования гипсового вяжущего [8, 9]. Кроме того, в многокомпонентных системах за счет явления самоорганизации возможно приобретение системой новых свойств или их значительного улучшения. Таким образом, остаются недостаточно изученны-

ми механизм действия наноструктур совместно с другими типами добавок на свойства и структуру, а также совместимость различных добавок в составе гипсового вяжущего.

Целью данной работы являлось изучение влияния однослойных углеродных нанотрубок совместно с добавками различной дисперсности на свойства и структуру гипсового камня и оценка эффективности модификации гипсового вяжущего.

При изготовлении образцов применялся гипс строительный нормально твердеющий марки Г-5. В качестве наноструктур использовались однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) компании OCSiAl (Россия), которые вводились в виде суспензии. Диспергирование нанотрубок проводилось в течение 75 мин при помощи гидродинамической кавитации. В качестве ультрасперсных добавок использованы материалы с различной удельной поверхностью – портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б(ПЦ), микрокремнезем (МК) и высокоактивный метакаолин (ВМК).

Микрокремнезем – это попутный продукт производства ферросплавов Челябинского электрометаллургического комбината, который образуется в результате окисления монооксида кремния в электродуговых печах. Удельная поверхность микрокремнезема 200000 см<sup>2</sup>/г, средний размер частиц 300 нм. Кроме того, содержит в своем составе аморфную фазу. Метакаолин (ВМК) – аморфный силикат алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), состоящий из кристаллов пластинчатой формы, производимый ГК «Синерго». Удельная поверхность метакаолина 16000–18000 см<sup>2</sup>/г.

Для определения прочностных характеристик изготавливались стандартные образцы-балочки со сторона-

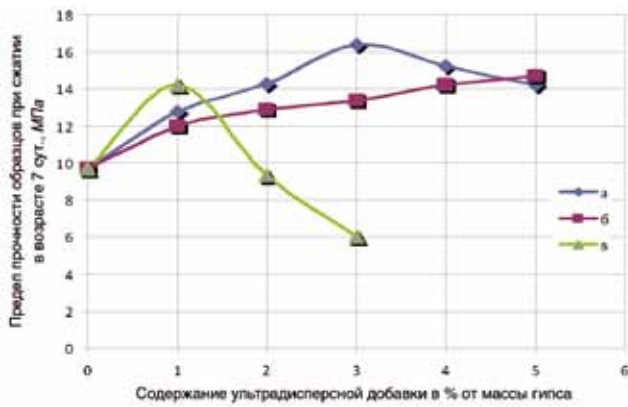


Рис. 1. Зависимость прочности гипсового вяжущего через 7 сут от содержания добавок: а – с портландцементом; б – с микрокремнеземом; в – с метакаолином

ми  $4 \times 4 \times 16$  см с последующим проведением механических испытаний. Микроструктура образцов изучалась на электронном микроскопе Phenom G2 рге. ИК-спектральный анализ проводился с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRAffinity-1.

На первом этапе изучено влияние ультрадисперсных добавок – портландцемента, микрокремнезема и метакаолина на прочностные характеристики гипсового вяжущего. Содержание добавок варьировалось в интервале 0–5%. Анализ результатов механических испытаний показал (рис. 1), что прочностные характеристики гипсового вяжущего повышаются на 45–65 % в зависимости от вида добавки при оптимальных значениях в интервале 1–5%. При этом наилучшие результаты достигаются при использовании 3% портландцемента от массы вяжущего. Вероятно, это связано с тем, что частицы цемента выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых формируются дигидраты сульфата кальция, а также образуются гидросиликаты кальция, уплотняющие гипсовую матрицу. Несмотря на то что микрокремнезем и метакаолин имели более высокую удельную поверхность, результаты испытаний оказались ниже по сравнению с цементом. Очевидно, это связано с тем, что частицы МК и ВМК объединяются в агломераты и при этом теряют полезные свойства.

На следующем этапе добавки вводились в матрицу при оптимальных значениях совместно с ОУНТ в количестве 0–0,005%. Анализ результатов механических испытаний показал (рис. 2), что при использовании комплекса добавок прочностные показатели увеличиваются на 50–85 % в зависимости от вида добавки при оптимальных значениях ОУНТ 0,001–0,003%. При этом наилучшие результаты достигаются при использовании ПЦ (3 %) и ОУНТ (0,002%). Добавки, имеющие средство с ионами гипса, являются более эффективными. Следует отметить, что совместное использование ПЦ и ОУНТ более эффективно по сравнению с раздельным исполь-

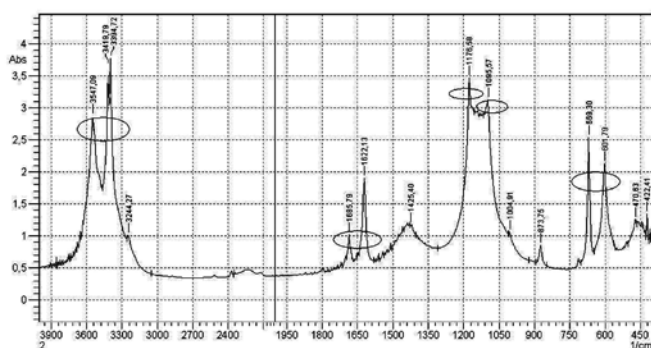


Рис. 3. ИК-спектр образца с добавлением ПЦ (3 %)

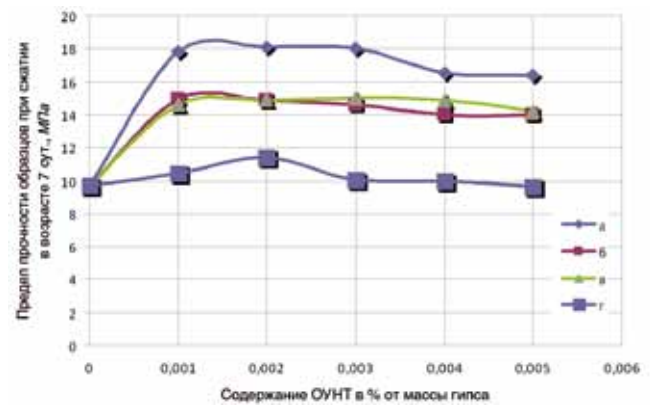


Рис. 2. Зависимость прочности гипсового вяжущего через 7 сут от содержания ОУНТ: а – с портландцементом; б – с микрокремнеземом; в – с метакаолином; г – без добавок

зованием. При использовании МК и ВМК механические характеристики увеличиваются незначительно. При использовании ОУНТ без добавок прочностные показатели увеличиваются незначительно, что возможно, связано с недостаточным диспергированием нанотрубок и равномерностью их распределения в гипсовой матрице.

Для выявления изменений в структуре образцов проводился ИК спектральный анализ. Анализ ИК-спектров (рис. 3, 4) показал, что в структуре образцов имеются существенные отличия. Значительно увеличивается интенсивность полос в интервале  $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$ , соответствующих сульфатам, и деформационных колебаний воды в интервале  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о большем содержании двухводного гипса. В интервале частот  $1050\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  можно идентифицировать полосы, соответствующие гидросиликатам кальция. При этом следует отметить, что при использовании комплекса добавок формируется большее количество гидросиликатов кальция.

Таким образом, при использовании комплекса добавок создаются лучшие условия для протекания гидратации гипсового вяжущего и портландцемента. В интервале частот  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  появляются новые полосы, связанные с ОН-группами и адсорбированной водой ( $\text{H}_2\text{O}$ ), что свидетельствует о появлении небольшого количества гидросиликатов кальция в структуре гипсовой матрицы. Кроме того, отмечается сильный сдвиг частот полос, соответствующих сульфатам (1176,58 и 1184,29) и гидросиликатам кальция (1095,57 и 1087,85), что означает появление кристаллогидратных структур, отличающихся от традиционных.

Для подтверждения результатов механических испытаний и ИК спектрального анализа проводился микроструктурный анализ образцов. Анализ микроструктуры показал (рис. 5), что при использовании ПЦ формируется более плотная структура, состоящая из

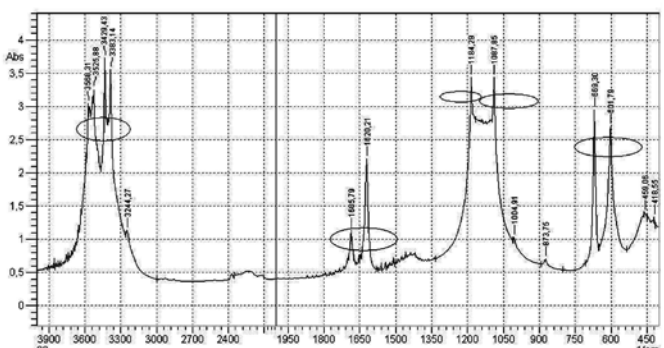
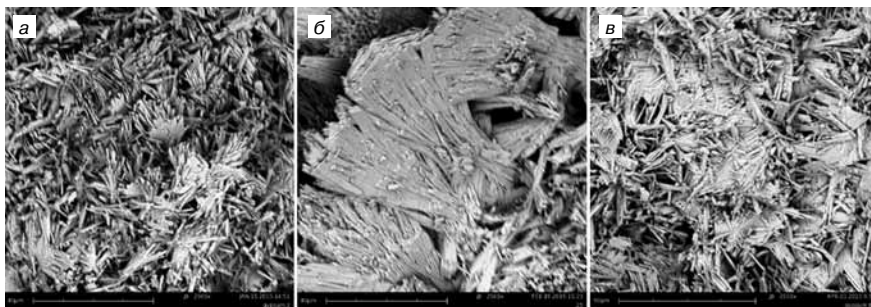
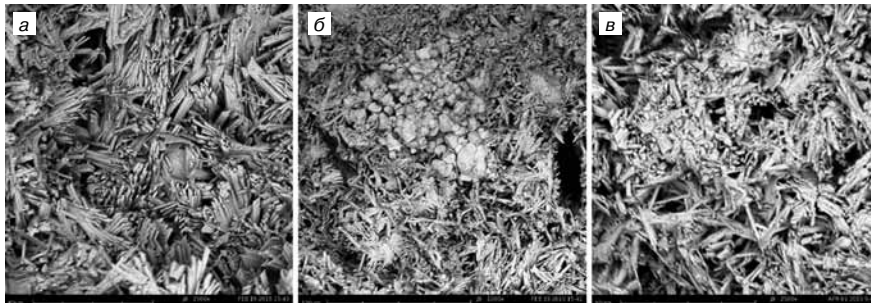


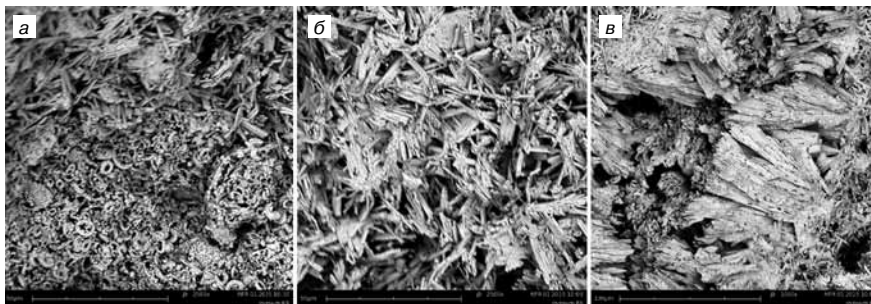
Рис. 4. ИК-спектр образца с добавлением ОУНТ и ПЦ



**Рис. 5.** Микроструктура гипсовой матрицы: а – без добавок; б – с ПЦ ( $\times 2500$ ) – крупные пластинчатые кристаллы с плотной упаковкой; в – с ПЦ и ОУНТ ( $\times 2500$ )



**Рис. 6.** Микроструктура гипсовой матрицы: а – с МК ( $\times 2500$ ) – хорошо сформированные кристаллы с плотной упаковкой; б – с МК ( $\times 1000$ ) – агрегирование частиц микрокремнезема; в – с МК и ОУНТ ( $\times 2500$ ) – аморфная масса, обволакивающая кристаллы двуводного гипса



**Рис. 7.** Микроструктура гипсовой матрицы: а – с ВМК ( $\times 2500$ ) – гелевидные новообразования поллой формы; б – с ВМК и ОУНТ ( $\times 2500$ ); в – с ВМК и ОУНТ ( $\times 1000$ ) – крупные протяженные новообразования

кристаллов пластинчатой и волокнистой форм. Кроме того, формируются крупные гидратные новообразования с плотной упаковкой кристаллов (рис. 5, б), дополнительно уплотняющие матрицу. При использовании ПЦ и ОУНТ поверхность кристаллов покрывается аморфной массой, что способствует уплотнению структуры гипсового камня (рис. 5, в).

При добавлении МК образуется плотная структура с хорошо сформированными кристаллами (рис. 6, а), обеспечивающая повышение физико-механических характеристик. Однако в структуре имеется скопление частиц

микрокремнезема (рис. 6, б), по поверхности которых в первую очередь будет происходить разрушение материала. Очевидно, необходимо проводить диспергирование МК для равномерного распределения в объеме матрицы.

Частицы микрокремнезема играют роль центров кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование кристаллогидратов двуводного гипса. При использовании МК и ОУНТ поверхность кристаллов дополнительно покрывается аморфной массой (рис. 6, в), что способствует уплотнению и формированию непроницаемой структуры. При использовании метакаолина наряду с пластинчатыми кристаллами возникают аморфные новообразования поллой формы (рис. 7). Кроме того, появляются крупные протяженные новообразования.

Таким образом, ОУНТ совместно с добавками различной природы и дисперсности по-разному влияют на физико-механические показатели гипсового вяжущего. Наилучшие результаты были получены при использовании ОУНТ (0,002%) и портландцемента (3%) с формированием плотной структуры с большим количеством кристаллогидратов, что подтверждено ИК-анализом и РЭМ. Несмотря на то что удельная поверхность ПЦ самая низкая из всех добавок, обеспечиваются более высокие прочностные характеристики, что можно объяснить сродством добавки по отношению с ионами гипса. При использовании ОУНТ, микрокремнезема и метакаолина достигается незначительное улучшение механических показателей. Вероятно, это связано с неравномерностью распределения частиц в объеме гипсовой матрицы. Следует отметить, что при использовании модификаторов, вводимых как совместно, так и отдельно, появляются новообразования, сильно отличающиеся по форме и размеру от контрольных образцов. Для идентификации новообразований и подтверждения сделанных выводов необходимо выполнить дополнительное исследование структуры модифицированных образцов.

**Список литературы**

1. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф. и др. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
2. Павленко Н.В., Бухало А.Б., Строкова В.В., Нелубова В.В., Сумин А.В. Модифицированное вяжущее с использованием нанокристаллических компонентов для ячеистых композитов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 20–24.
3. Гаркави М.С., Некрасова С.А., Трошкина Е.А. Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 38–40.
4. Изряднова О.В., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Фишер Х.-Б.

**References**

1. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Bur'yanov A.F., etc. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 25–29. (In Russian).
2. Pavlenko N.V., Bukhalo A.B., Strokov V.V., Nelubova V.V., Sumin A.V. Nanocrystalline components based modified binder for cellular composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 20–24. (In Russian).
3. Garkavi M.S., Nekrasova S.A., Troshkina E.A. Kinetics of contact formation in nano-modified gypsum materials *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 38–40. (In Russian).
4. Izryadnova O.V., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Fisher



- Регулирование морфологии кристаллогидратов структуре гипсовой матрицы ультра- и нанодисперсными добавками // *Известия КГАСУ*. 2014. № 3. С. 108–112.
5. Нуртдинов М.Р., Соловьев В.Г., Бурьянов А.Ф. Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами  $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 68–71.
  6. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Бадертдинов И.Р. и др. Комплексные добавки на основе углеродных нанотрубок для высокопрочных бетонов ускоренного твердения // *Известия КГАСУ*. 2013. № 1. С. 221–226.
  7. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus // *Строительные материалы*. 2014. № 1, 2. С. 33–37.
  8. Халиуллин М.И., Рахимов Р.З, Гайфуллин А.Р. Влияние комплексной модифицирующей добавки на состав, структуру и свойства искусственного камня на основе композиционного гипсового вяжущего // *Известия КГАСУ*. 2014. № 3. С. 148–155.
  9. Яковлев Г.И., Полянских И.С. (Маева), Токарев Ю.В., Гордина А.Ф. Оценка влияния ультрадисперсной пыли и углеродных наносистем на структуру и свойства гипсовых вяжущих // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2013. № 1. С. 185–188.
- Н.-В. Regulation morphology crystalline structure of gypsum matrix and ultra nanodispersnymi additives. *Izvestiya KGASU*. 2014. No. 3, pp. 108–112. (In Russian).
5. Nurtidinov M.R., Solov'ev V.G., Bur'yanov A.F. Fine Concretes Modified with  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanofibers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 68–71. (In Russian).
  6. Khuzin A.F., Gabidullin M.G., Badertdinov I.R., etc. Complex additives based on carbon nanotubes for high-strength concrete accelerated hardening. *Izvestiya KGASU*. 2013. No. 1, pp. 221–226. (In Russian).
  7. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Structuring and properties of the structural high-strength lightweight concretes with nanomodifier BisNanoActivus. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1, 2, pp. 33–37. (In Russian).
  8. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z, Gaifullin A.R. Influence of complex builder on the composition, structure and properties of the artificial stone, based on composite gypsum binder. *Izvestiya KGASU*. 2014. No. 3, pp. 148–155. (In Russian).
  9. Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S. (Maeva), Tokarev Yu.V., Gordina A.F. Assessing the impact of ultrafine dust and carbon nanosystems on the structure and properties of gypsum binders. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2013. No. 1, pp. 185–188. (In Russian).

## Международная научно-практическая конференция



### ПРОМЫШЛЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ: ПРОБЛЕМЫ ПРОГНОЗА, ПОИСКОВ, ОЦЕНКИ И ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

9–13 ноября 2015 г., Казань, Россия

Конференция проводится под эгидой Федерального агентства по недропользованию и Правительства Республики Татарстан. Конференция посвящена 70-летию ФГУП «ЦНИИгеолнеруд».

В работе конференции планируется участие известных российских и зарубежных ученых, руководителей геологических служб и недропользователей.

#### Темы конференции

- Прогноз, поиски и оценка месторождений промышленных минералов
- Развитие мирового рынка промышленных минералов и направления развития отечественной минерально-сырьевой базы
- Инновационные методы и методики изучения и оценки качества сырья, технологии добычи, переработки, получения высоколиквидной продукции

#### Контакты

**По организационным вопросам:** *Садыков Равиль Касимович* – к.г.н., заместитель директора по науке, (843) 238-74-66, E-mail: root@geolnerud.net

**По программным вопросам:** *Лыгина Талия Зинуровна* – д. г.-м. н., заместитель директора по науке, (843) 236-53-73 E-mail: root@geolnerud.net

**Секретариат:** *Антонов Вадим Алексеевич*, (843) 236-44-13, E-mail: antonov-geo@rumbler.ru  
*Хасанова Марина Борисовна*, (843) 236-54-80, E-mail: nauka@geolnerud.net, marina-geolnerud@mail.ru

Адрес: Ул. Зинина, 4, Казань, Россия, 420097

Тел.: 8 (843) 236-47-93. Факс 8 (843) 236 47 04. E-mail: root@geolnerud.net

Подробная информация о конференции размещена на сайте: [www.geolnerud.net](http://www.geolnerud.net)