

УДК 666.941.4:539.2

А.Ф. ГОРДИНА (afspirit@rambler.ru), магистр, Ю.В. ТОКАРЕВ, канд. техн. наук, Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук, Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова; Я. КЕРЕНЕ, д-р техн. наук, Э. СПУДУЛИС, доктор-инженер, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса

A.F. GORDINA, master, Yu.V. TOKAREV, Candidate of Technical Sciences, G.I. YAKOVLEV, Doctor of Technical Sciences, Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov (Russia); Ya. KERIENE, Doctor of Technical Sciences, E. SPUDULIS, Doctor- engineer, Vilnius Gediminas Technical University (Lithuania)

Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью

Differences in forming the structure of gypsum binder modified by carbon nanotubes and lime

Свойства гипсовых материалов во многом определяются состоянием и структурой матрицы. Добавки частиц с нанометровым размером обладают высокой поверхностной энергией и химической активностью и оказывают более сильное влияние на формирование структуры граничных слоев минеральных матриц. Так, использование наночастиц в полимерных матрицах позволяет повысить прочность до двух раз и теплостойкость на 40–50°C за счет заполнения структурных дефектов межфазных границ композитов, образования физических и химических связей и создания эффекта уплотнения [1]. Использование нанокремнезема в бетонах позволяет повысить прочность, стойкость к воде и коррозии за счет уменьшения пор и формирования плотной структуры [2]. При использовании углеродных нанотрубок в силикатных матрицах изменяется морфология кристаллогидратных новообразований с формированием гидросиликатов кальция повышенной основности [3]. Между тем при совместном использовании ультра- и нанодисперсных добавок достигаются более глубокие преобразования в структуре матриц. В [4] показано, что при совместном использовании ультрадисперсной металлургической пыли и углеродных нанотрубок за счет проявления синергетического эффекта формируется структура с повышенной площадью контактов в межфазных поверхностях со значительным повышением механических показателей. Также известно [5], что изменение величины водородного показателя среды (pH) изменяет структуру кластеров воды, что приводит к изменению морфологии гидратных фаз. В связи с этим было сделано предположение, что эффективность действия углеродных наноструктур увеличится при использовании добавки, повышающей водородный показатель среды.

Целью данной работы являлось установление различий в формировании структуры гипсового вяжущего при использовании наноструктур и извести, вводимых совместно и раздельно, а также их влияния на механические свойства.

В качестве вяжущего использовали гипс марки Г-4 предприятия ООО «Прикамская гипсовая компания» (Пермь). В качестве наноструктур были использованы

The properties of gypsum materials are mainly defined by the matrix state and structure. The additives with nanosized particles possess a high surface energy and chemical activity, and have a stronger influence on the formation of the structure of boundary layers of mineral matrix. Thus the use of nanoparticles in polymeric matrices allows increasing the durability in up to 2 times and heat resistance by 40–50°C due to filling the structural defects of interface boundaries of composites, forming physical and chemical bonds, and creating packing effect [1]. The application of nanosilica in concretes allows increasing durability, water and corrosion resistance due to decreasing the pores and forming the dense structure [2]. When carbon nanotubes are used in silicate matrices, the morphology of crystalline hydrate new-formations changes with the formation of calcium hydrosilicates with elevated basicity [3]. In the meantime, when ultra- and nanoadditives are used together, greater transformations in the matrix structure are achieved. In [4] we demonstrated that when the ultra-fine metallurgical dust and carbon nanotubes are used to-

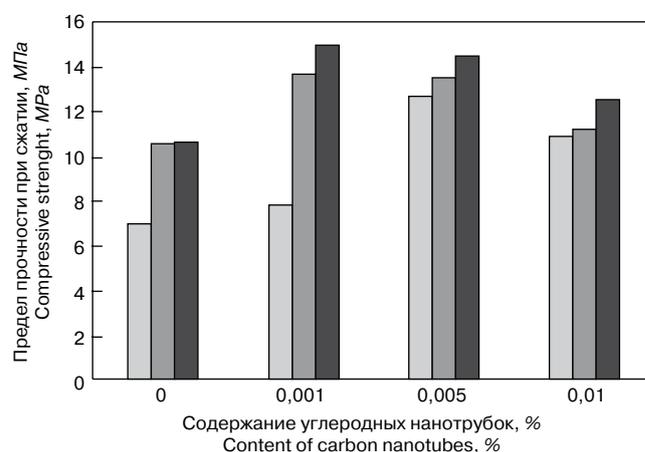


Рис. 1. Прочность гипсовой матрицы с добавлением многослойных углеродных нанотрубок: ■ – 7 дней; ■ – 14 дней; ■ – 28 дней
Fig. 1. Gypsum matrix durability with the addition of multilayer carbon nanotubes: ■ – 7 days; ■ – 14 days; ■ – 28 days

многослойные углеродные нанотрубки на основе Masterbatch CW2-45 французской корпорации «Аркема», вводимые в виде дисперсии. Дисперсия представляет собой гранулированную диспергированную смесь углеродных нанотрубок в среде карбоксиметилцеллюлозы, содержащей 45% многослойных углеродных нанотрубок. Masterbatch CW2-45 при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров.

Гипсовые образцы, модифицированные известью и углеродными наноструктурами, выдерживали в течение 7, 14 и 28 сут при $T = 20^\circ\text{C}$ с последующим проведением механических испытаний. Количество воды варьировали от 50 до 60% массы вяжущего. Содержание многослойных углеродных нанотрубок принимали в количестве 0,001–0,01%, а концентрация извести составляла 1–2% массы вяжущего.

Механические испытания гипсовых образцов-балочек $40 \times 40 \times 160$ мм проводили по стандартной методике с последующим изучением состава и структуры образцов методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

На рис. 1 представлены результаты механических испытаний гипсового вяжущего с добавлением углеродных нанотрубок в количестве 0–0,01% через 7, 14 и 28 сут. Анализ результатов механических испытаний показал, что введение нанодобавки в количестве до 0,001% способствует повышению прочности при сжатии, но при дальнейшем повышении концентрации наблюдается постепенное снижение механических показателей гипсового вяжущего (рис. 1). Результаты механических испытаний образцов с введением нанотрубок могут быть объяснены с позиций синергетики дисперсно-наполненных тел [6]. Нанотрубки, обладая высокой поверхностной энергией, играют роль центров кристаллизации, по поверхности которых происходит интенсивная кристаллизация новообразований. С увеличением содержания нанотрубок увеличивается количество центров кристаллизации, что способствует большему превращению полуводного гипса в двуводный и приводит к повышению прочности. Однако при превышении оптимального значения нанотрубок (больше 0,001%) наблюдается постепенное падение прочности, что связано с дефицитом вяжущего в граничных слоях и образованием повышенной пористости структуры. Из рис. 1 можно видеть, что при содержании нанотрубок в количестве 0,001% прочность гипсовой матрицы через 28 сут повышается до 40%, а в 7-суточном возрасте – до 80%. Оптимальное значение добавки находится в интервале 0,001–0,005%.

На рис. 2 представлены результаты испытаний гипсового вяжущего, модифицированного известью и углеродными нанотрубками через 7, 14 и 28 сут. Анализ механических испытаний гипсовой матрицы показал, что при содержании извести 1% и нанотрубок 0,001% достигается больший прирост прочности гипсовой матрицы, чем при введении нанотрубок.

Для выявления изменений в минералогическом составе образцов проводили рентгенофазовый анализ. Основные отражения на рентгенограммах соответствующим линиям двуводного гипса ($d_\alpha = 7,55-7,67$; $d_\alpha = 4,29-4,3$; $d_\alpha = 3,8-3,81$; $d_\alpha = 3,07$; $d_\alpha = 2,88$; $d_\alpha = 2,68-2,69$), но также присутствуют линии ангидрита с $d_\alpha = 3,5$. При раздельном введении углеродных нанотрубок и извести незначительно увеличивается интенсивность отражений, соответствующих двуводному гипсу ($d_\alpha = 3,07$; 2,88), что свидетельствует об улучшении условий протекания гидратации. Однако при добавлении извести появляется линия ангидрита с $d_\alpha = 3,5$, появление которой может

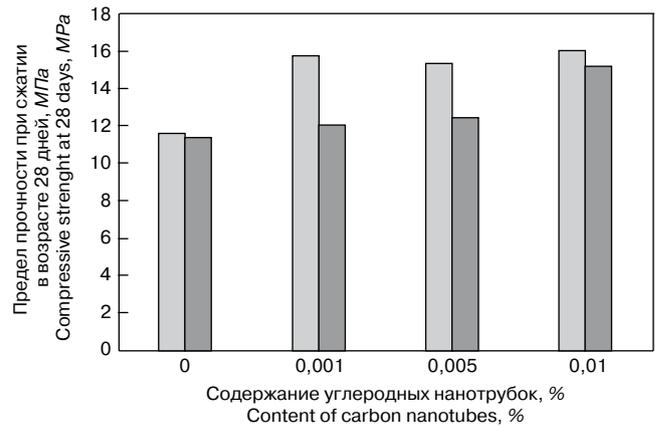


Рис. 2. Прочность гипсовой матрицы при совместном введении извести и углеродных нанотрубок. Содержание извести: ■ – 1%; ■ – 2%
Fig. 2. Gypsum matrix durability with the addition of lime and carbon nanotubes: ■ – 1%; ■ – 2%

gether, the structure with elevated area of contacts in interface layers with significantly improved mechanical properties is formed due to the synergetic effect. It is also known [5] that the change in the medium pH value changes the structure of water clusters that results in the modification of hydrated phase morphology. In this regard, we presume that the action efficiency of carbon nanostructures increases if the additive elevating the medium pH value is applied.

The objective of this work is to establish the differences in the formation of gypsum binder structure when nanostructures and lime are introduced together and separately, as well as their influence on mechanical properties.

Materials and methods of investigation. Gypsum of the grade G-4 produced by LLC “Prikamskaya gypsum company” (Perm) is used as a binder. The multilayer carbon nanotubes based on “Masterbatch CW2-45” by the French corporation “Arkema” introduced as dispersion are applied as nanostructures. The dispersion represents the granulated dispersed mixture of carbon nanotubes in the medium of carboxymethyl cellulose containing 45% of multilayer carbon nanotubes. In the process of mechanical stirring with water “Masterbatch CW2-45” transforms into the fragile dispersion with the inclusion of microsized particles.

The gypsum samples modified by lime and carbon nanostructures are kept during 7, 14 and 28 days at $T = 20^\circ\text{C}$ with further mechanical tests. The amount of water varies between 50 and 60% of the binder weight. The content of multilayer carbon nanotubes is taken from 0,001 up to 0,01%, and lime concentration is 1–2% of the binder weight.

The mechanical tests of gypsum samples-beams $40 \times 40 \times 160$ mm are carried out following the standard technique with further investigation of the composition and structure by the methods of X-ray phase analysis (XPA) and raster electronic microscopy (REM).

In Fig.1 you can see the results of gypsum binder mechanical tests with the addition of carbon nanotubes in the amount between 0 and 0.01 % after 7, 14 and 28 days. The analysis of the results of mechanical tests demonstrated that the introduction of nanoadditive in the amount of up to 0,001% improves the compressive strength, but with further concentration increase the gradual decrease in the mechanical properties of the gypsum binder is observed (Fig. 1). The results of mechanical tests of the samples with the introduction of nanotubes can be explained from the point of synergetics of disperse-filled bodies [6]. The nanotubes have high surface energy and play the role of crystallization centers with the intensive crystallization of new-formations along their surfaces. With the increase of nanotube content the number of crystallization centers goes up that contributes to the

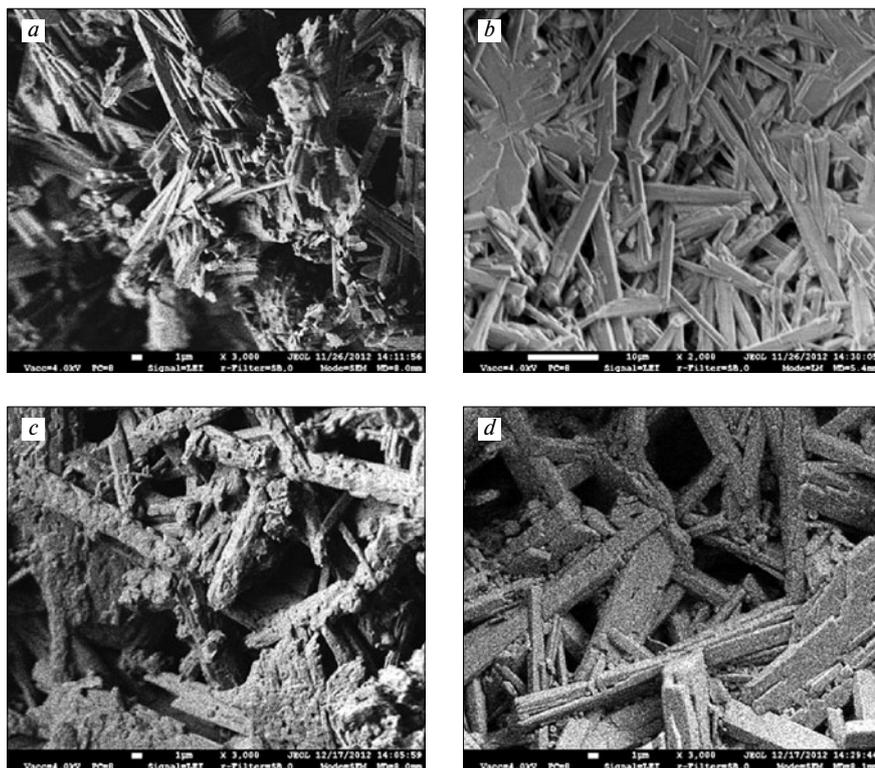


Рис. 3. Микроструктура гипсовой матрицы: а – без добавок; б – с углеродными нанотрубками; с – с известью; д – с известью и углеродными нанотрубками

Fig. 3. Gypsum matrix microstructure: (a) – without additives; (b) – with carbon nanotubes; (c) – with lime; (d) – with lime and carbon nanotubes

быть связано с взаимодействием гипса и извести при растворении, либо наличием ангидрита в гипсовом вяжущем. При совместном введении нанотрубок и извести линия ангидрита исчезает, что можно объяснить лучшими условиями для растворимости вяжущего. Таким образом, при введении добавок создаются лучшие условия для гидратации, что приводит к большему преобразованию гипсового вяжущего в двуводный гипс и обеспечивает повышение механических показателей гипсовой матрицы.

Микроструктурный анализ образцов без добавок показал (рис. 3, а), что в структуре гипсовых образцов преобладают призматические и пластинчатые кристаллы, хаотично распределенные в объеме матрицы, длиной до 15 мкм, достигающие в поперечнике 1–2 мкм. В этом случае образуется структура с повышенной пористостью, которая приводит к снижению механической прочности образцов. В гипсовой матрице с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 3, б) формируется упорядоченная и однородная структура с более крупными кристаллами длиной до 20 мкм, что приводит к увеличению площади межфазной поверхности, снижению пористости и повышению физико-механических показателей. При введении извести (рис. 3, с) кроме кристаллической структуры создаются условия для организации аморфных структур, которые формируются в межфазных слоях и дополнительно связывают кристаллогидратные образования. Совместное использование извести и углеродных нанотрубок приводит к формированию очень крупных кристаллов с аморфной составляющей на их поверхности (рис. 3, д).

Кроме того, на снимке образца с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 4, а) можно видеть скомпонованную блочную структуру без микрощелей. Вероятно, нанотрубки за счет высокой поверхностной

greater transformation of calcined gypsum into calcium sulfate dihydrate and results in durability durability. However when the optimal value of nanotubes is exceeded (over 0,001 %), the gradual durability decrease is observed that is connected with the binder deficiency in the boundary layers and formation of the structure with the increased porosity. In Fig. 1 you can see that when the content of nanotubes is 0,001%, the gypsum matrix porosity elevates up to 40% after 28 days, and up to 80% after 7 days. The optimal value of the additive is in the interval between 0,001 and 0,005%.

In Fig. 2 you can see the test results of the gypsum binder modified by lime and carbon nanotubes after 7, 14 and 28 days. The analysis of the gypsum matrix mechanical tests demonstrates that when the lime content is 1 % and nanotubes – 0,001%, the gypsum matrix durability grows more than when nanotubes are introduced.

The X-ray diffraction analysis is applied to reveal changes in the mineralogical composition of samples. The main reflections on the X-ray diffraction patterns correspond to the lines of calcium sulfate dihydrate ($d_{\alpha}=7.55-7.67$; $d_{\alpha}=4.29-4.3$; $d_{\alpha}=3.8-3.81$; $d_{\alpha}=3.07$; $d_{\alpha}=2.88$; $d_{\alpha}=2.68-2.69$), but there are also anhydrite lines with $d_{\alpha}=3.5$. We can see that when we intro-

duce carbon nanotubes and lime separately, the intensity of reflections corresponding to calcium sulfate dihydrate ($d_{\alpha}=3.07$; 2.88) slightly increases that demonstrates the improvement of hydration process conditions. However, when we add lime, the anhydrite line with $d_{\alpha}=3.50$ appears, which can be either connected with the interaction of gypsum and lime in the dissolving process or anhydrite availability in the gypsum binder. When the additives are introduced together, the anhydrite line disappears that can be explained by better conditions for the binder solubility. Thus, the introduction of additives results in better conditions for hydration followed by more extensive transformation of gypsum binder into calcium sulfate dihydrate providing the improvement of mechanical properties of the gypsum matrix.

The microstructural analysis of the samples without additives demonstrates (Fig. 3, а) that prismatic and lamellar crystals up to 15 μm long and up to 1–2 μm in diameter randomly spread in the matrix volume prevail in the structure of gypsum samples. In this case, the structure with the elevated porosity that results in decreased mechanical durability of the samples is formed. The ordered and homogeneous structure with larger crystals (up to 20 μm long) is formed in the gypsum matrix with carbon nanotubes added (Fig. 3, б) that leads to the increased interface surface area, decreased porosity and improved physic and mechanical properties. When lime is introduced (Fig. 3, с), the conditions for the formation of amorphous structures in interface layers are created apart from the crystalline structure which additionally bind crystalline hydrate formations. The joint application of lime and carbon nanotubes results in the formation of very large crystals with amorphous component on their surface (Fig. 3, д).

Besides, in the picture of the sample with carbon nanotubes added (Fig. 4, а) we can see the packed block structure without microslots. Probably the nanotubes attract crystals due to high surface energy forming denser structures. That is,

энергии притягивают к себе кристаллы, формируя при этом плотные блочные структуры. Иными словами, нанотрубки выступают в качестве центров кристаллизации, по поверхности которых формируется большее количество кристаллов двуводного гипса, что обеспечивает повышение механических показателей. На снимке образца с добавлением извести и углеродных нанотрубок (рис. 4, *b*) видно напластование крупных кристаллов с плотными участками межфазной поверхности.

Таким образом, при комплексном использовании добавок формируется упорядоченная структура с блочной упаковкой крупных кристаллов с дополнительным склеиванием кристаллов аморфной составляющей.

Углеродные наноструктуры выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование упорядоченной структуры с блочной упаковкой кристаллов с увеличением плотности межфазной поверхности, в результате чего достигается повышение физико-механических показателей гипсовой матрицы. А при введении извести в гипсовую матрицу создаются условия для организации аморфной фазы, которая склеивая кристаллы, обеспечивает дополнительное повышение механических показателей гипсового вяжущего. Таким образом, при совместном введении добавок обеспечиваются лучшие условия для формирования прочной структуры.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, многослойные углеродные нанотрубки, известь, микроструктура.

Список литературы

1. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Полимерные нанокомпозиты строительного назначения: Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии: материалы XV академических чтений РААСН, Казань, 14–17 апреля, 2010. Казань, 2010. Т. II. С. 304–307.
2. Hela R., Marsalova J. Possibilities of nanotechnology in concrete: The II International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction», Cairo (Egypt), 14–17 march, 2010. Cairo, 2010. Pp. 8–15.
3. Яковлев Г.И., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на структуру силикатного газобетона автоклавного твердения // Интеллектуальные системы в производстве. 2012. № 2. / Нанотехнологии. С. 180–186.
4. Gordina A.F., Tokarev Yu.V., Maeva I.S., Keriene Ya. Gypsum compositions with ultra- and nanodispersed modifiers: The Fourth International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction», Cairo (Egypt), 23–27 march 2012. Cairo, 2012. Pp. 15–21.
5. Яковлев Г.И. Структурная организация межфазных слоев при создании кристаллогидратных композиционных материалов: Дис. ... д-ра техн. наук. Пермь, 2004. 350 с.
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. М.: ЦКТ, 1999. 252 с.

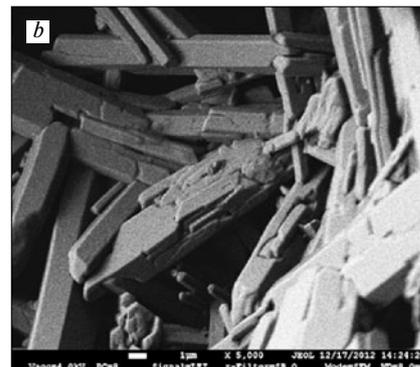
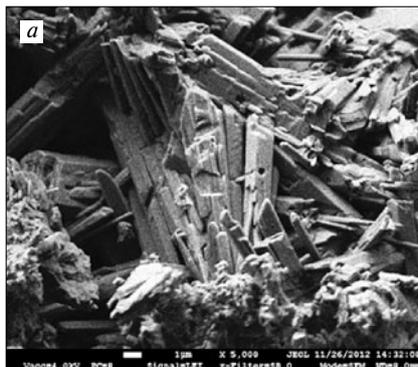


Рис. 4. Микроструктура гипсовой матрицы (×5000): а – с углеродными нанотрубками; б – с известью и углеродными нанотрубками

Fig. 4. Gypsum matrix microstructure (×5000): (a) – with carbon nanotubes, (b) – with lime and carbon nanotubes

the nanotubes act as crystallization centers with more crystals of calcium sulfate dihydrate along their surface which provide the improved mechanical properties. In the picture of the sample with lime and carbon nanotubes added (Fig. 4, *b*) we see the lamination of large crystals with dense areas of interface surface.

Thus, in the complex use of additives the ordered structure with block packing of large crystals with additional gluing of crystals of the amorphous component is formed.

Carbon nanostructures act as crystallization centers with the formation of ordered structure with block packing of crystals with the elevated density of interface surface, as a result, the improved physic-mechanical properties of gypsum matrix are obtained. When lime is introduced into the gypsum matrix, the conditions for the formation of amorphous phase are created which, gluing the crystals, provides the additional improvement of mechanical properties of the gypsum binder. Thus, when the additives are introduced together, the better conditions for the formation of durable structure are provided.

Keywords: gypsum binder, multilayer carbon nanotubes, lime, microstructure.

References

1. Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A. Constructional polymeric nanocomposites: Proceedings of XV Academic Readings of Russian Academy of Architecture and Constructional Science. Volume II. Kazan, 2010. Pp. 304–307.
2. Hela R., Marsalova J. Possibilities of nanotechnology in concrete: The II International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction», Cairo (Egypt), 2010. Pp. 8–15.
3. Yakovlev G.I., Kerene J., Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A. Influence of the dispersions of multilayer carbon nanotubes on the structure of silicate gas concrete of autoclave hardening // Intellectual systems in manufacturing. 2012. №2. / Nanotechnologies. Pp. 180–186.
4. Gordina A. F., Tokarev Yu.V., Maeva I.S., Keriene Ya. Gypsum compositions with ultra- and nanodispersed modifiers: The Fourth International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction», Cairo (Egypt), 2012. Pp. 15–21.
5. Yakovlev G.I. Structural organization of interface layers during the creation of crystalline hydrate composite materials: Thesis of the Doctor of Technical Science. Perm: Perm State Technical University, 2004. 350 p.
6. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Avdееv R.I., Solomатов V.I. Synergetics of disperse-filled composites. M.: Center of Computer Technologies, 1999. 252 p.