

## НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.553.2

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;  
 Г. Н. Первушин, доктор технических наук, профессор;  
 О. В. Изряднова, аспирант;  
 А. Ф. Гордина, аспирант;  
 А. В. Мазитов, магистрант

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

### ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ

*Рассмотрены возможные перспективы применения многослойных углеродных нанотрубок в качестве наномодифицирующих добавок при производстве изделий на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с использованием микрокремнезема в качестве пуццолановой добавки.*

**Ключевые слова:** многослойные углеродные нанотрубки, гипсовое вяжущее, микроструктура, микрокремнезем

#### Введение

Применение гипсовых вяжущих в ряде случаев ограничивается из-за их недостаточной водостойкости, которая сопровождается такими отрицательными явлениями, как увеличение ползучести в гипсовых бетонах и значительное снижение прочности изделий при их увлажнении. Поэтому гипсовые изделия в конструкциях, подвергающихся увлажнению, не применяются.

В настоящее время предложено много различных способов повышения водостойкости гипсовых изделий. Они основаны на уменьшении растворимости гипса [1], уплотнении гипсовой (гипсобетонной) массы [2], пропитке веществами, которые препятствуют прониканию влаги в изделие, и на применении наружной защитной обмазки [3].

Одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных способов повышения водостойкости изделий из гипсовых вяжущих является использование композиций, включающих портландцемент и активные минеральные добавки. Эта композиция получила название гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Благодаря пуццолановой добавке, в качестве которой использовался микрокремнезем, в твердеющей системе гипс – цемент содержание гидроксида кальция снижается до уровня, при котором высокоосновный гидросульфат алюмината (эттрингит) преобразуется в низкоосновный, исключая образование внутренних напряжений. Активная пуццолановая добавка обеспечивает стабильность затвердевшего вяжущего, связывая гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидросиликаты кальция. Таким образом, микрокремнезем обеспечивает устойчивость структуры гипсового материала во времени за счет регулирования водородного показателя среды.

В качестве пуццолановой добавки наиболее эффективно использование микрокремнезема (*nano-*

*silica*), техногенного продукта, получаемого при производстве ферросплавов. Микрокремнезем конденсированный МК-85 получается в процессе газоочистки печей при производстве кремнийсодержащих сплавов, имеет средний размер частиц 300 нм сферической формы (рис. 1, а, б) и представлен 95 % оксидом кремния аморфной структуры с удельной поверхностью частиц  $20 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Высокая дисперсность частиц микрокремнезема и его пуццолановая активность позволяют существенно уплотнить структуру гипсовых материалов гидросиликатами кальция, повышая при этом не только прочность, но и водостойкость изделий из них.

Для приготовления составов использовался строительный гипс средней степени помола марки Г-4, соответствующий ГОСТ 125–79. В качестве гидравлической добавки применяли портландцемент марки ПЦ400-ДО, в качестве пуццолановой добавки использовался микрокремнезем марки МК-85 Челябинского электрометаллургического комбината. В качестве модификаторов структуры в композицию вводились многослойные углеродные нанотрубки концерна Arkema [4]. Изготавливались образцы-балочки размером  $40 \times 40 \times 160$  мм по стандартной методике.

Для равномерного распределения в композиции углеродных нанотрубок модификатор вводится в композицию в виде 2 % дисперсии, приготавливаемой на основе гранулированного полуфабриката CW2-45, включающего 45 % многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™ C-100 и 55 % карбоксилметилцеллюзы. Концентрация многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) составляла 0,006 % от массы гипса в соответствии с ранее опубликованной работой [5]. Возраст образцов при исследовании механических характеристик составил 7 суток твердения во влажных условиях. Водогипсовое отношение при изготовлении образцов составляло 0,6.

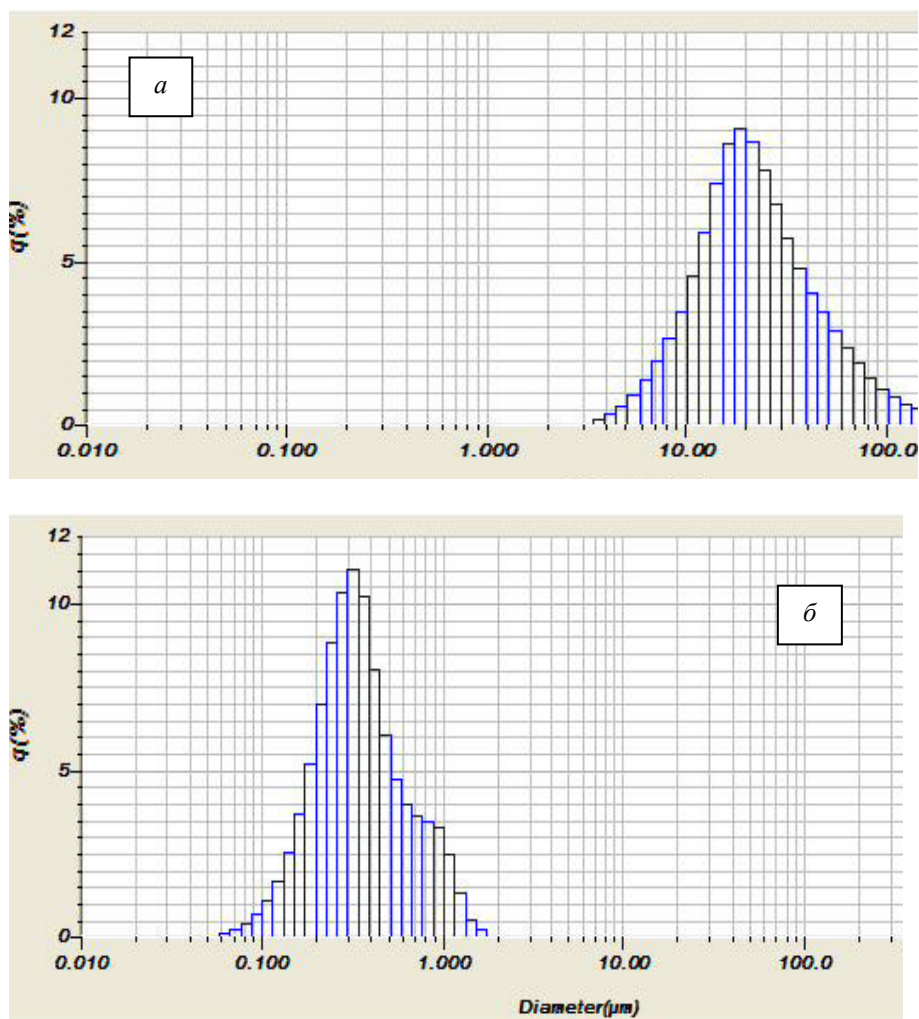


Рис. 1. Анализ дисперсности микрокремнезема: а – без предварительной диспергации; б – после диспергации ультразвуком в течение 4 мин

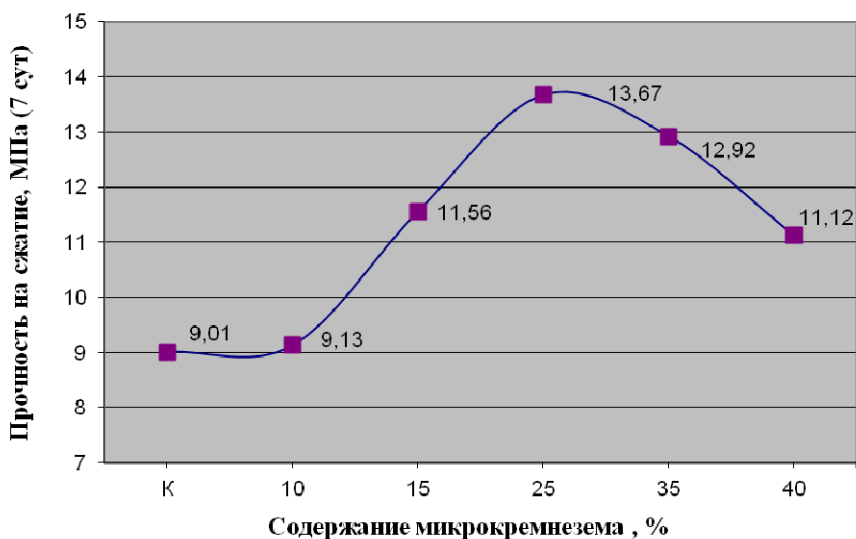


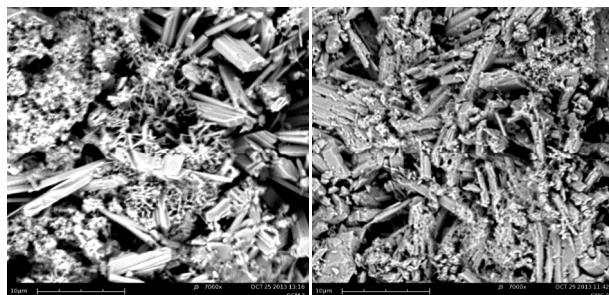
Рис. 2. Зависимость прочности образцов гипсоцементных композиций от содержания микрокремнезема в возрасте 7 суток при модификации 0,006 % МУНТ

В результате исследований прочности материала на сжатие после 7 суток твердения во влажных условиях максимальный предел прочности достигается при введении 25 % микрокремнезема от

массы портландцемента (рис. 2). Увеличение предела прочности в сравнении с контрольным составом составило 50 %. При дальнейшем повышении концентрации наблюдается постепенное снижение механи-

ческих показателей гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Это может быть связано с недостатком вяжущего в граничных слоях вследствие высокой удельной поверхности микрокремнезема [6].

Чтобы оценить влияние микрокремнезема на структуру модифицированного композиционного вяжущего, был выполнен анализ микроструктуры на растровом электронном микроскопе XL 30 ESEM-FEG фирмы Philips (рис. 3).



*a*

*б*

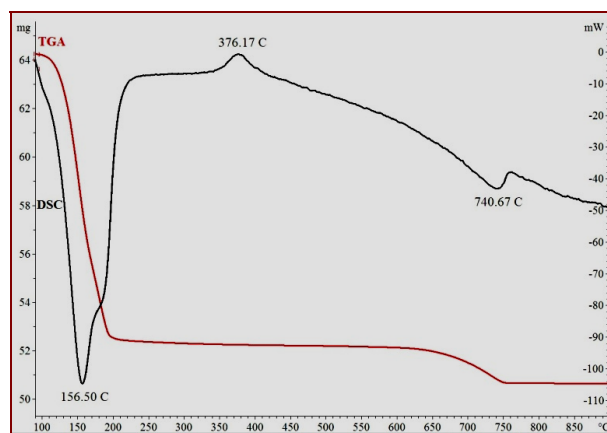
Рис. 3. Микроструктура гипсового камня: *a* – модифицированного микрокремнеземом в сочетании с портландцементом; *б* – модифицированного микрокремнеземом в сочетании с портландцементом и углеродными наноструктурами в содержании 0,006 %

Уплотнение структуры связано с взаимодействием аморфного микрокремнезема с продуктами гидратации портландцемента, прежде всего с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов кальция [7], заполняющих пространство между кристаллами гипса (рис. 3, *a*). С добавлением углеродных нанотрубок, кроме значительного уплотнения структуры, наблюдается уменьшение размеров кристаллов гипса (рис. 3, *б*), что в общем случае приводит к увеличению площади контактов между гипсовыми кристаллами и, соответственно, к улучшению физико-механических свойств изделий на основе модифицированной гипсоцементной матрицы.

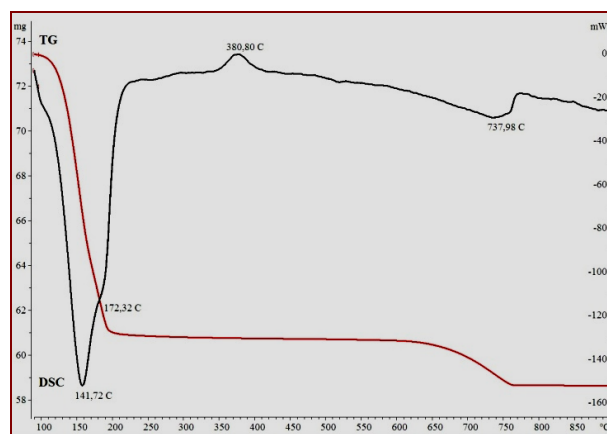
Анализ композиции, модифицированной дисперсией углеродных нанотрубок методом термогравиметрического анализа (рис. 4), показал, что на кривой DSC образца с добавками происходит смещение экзотермического эффекта, связанного с перестройкой кристаллической решетки  $\text{CaSO}_4$  с образованием нерастворимого ангидрита в сторону более низкой температуры. Общая потеря массы контрольных образцов для гипса составила 16 %, для исследуемой композиции – 18,6 %, что позволяет говорить об увеличении связанной воды за счет дополнительного уплотнения структуры композиции гидросиликатами кальция.

Таким образом, введение дисперсии углеродных нанотрубок в композиционный материал, включающий гипс, портландцемент и микрокремнезем, позволяет улучшить их механические характеристики за счет уплотнения структуры новообразованиями [8] на основе гидросиликатов кальция и уменьшения размеров кристаллов гипса при одновременном «окутывании» продуктами гидратации портландцемента. Введение многослойных углеродных нанот-

рубок и микрокремнезема в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее способствует значительному увеличению прочности на сжатие через 7 суток твердения во влажных условиях.



*a*



*б*

Рис. 4. Дифференциально-термический анализ гипсового камня: *a* – контрольный образец без добавок; *б* – гипсовый образец с микрокремнеземом в сочетании с портландцементом, модифицированный углеродными наноструктурами с содержанием 0,006 % от массы гипса

### Библиографические ссылки

1. Ферронская А. В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ // Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов : сб. материалов акад. чтений. – М. : МГСУ, 2000. – Ч. 1. – С. 47–56.
2. Гипсовые и гипсошлаковые композиции на основе природного сырья и отходов промышленности / И. В. Недосеко, В. В. Бабков, С. С. Юнусова и др. // Строит. материалы. – 2012. – № 8. – С. 60.
3. Гипс: изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Х. Брюкнер, Е. Дейлер, Г. Фитч [и др.] ; под ред. В. Б. Ратинова. – М. : Стройиздат, 1981. – 223 с.
4. Arkema.com – Arkema group. – URL: <http://www.arkema.com/en/arkema-group/index.html> (дата обращения: 22.11.2013).
5. Изряднова О. В., Маева И. С. Влияние нанодисперсных модификаторов на структуру гипсового композита //

Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке : сб. тр. науч.-техн. конф. аспирантов, магистрантов и молодых ученых. – Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2011. – С. 13–16.

6. Роль ультрадисперсных добавок в процессах гидратации / Ю. В. Токарев, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин и др. // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – № 5. – С. 18–20.

7. Композиции повышенной водостойкости на основе сульфата кальция / А. Ф. Гордина, Д. Р. Хазеев, Я. Керене

и др. // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : сб. тр. 6-й междунар. науч.-практ. конф. – Пермь, 2012. – С. 192–196.

8. Resistance of Phosphogypsum Cement Pozzolanic Compositions against the Influence of Water / Sergejus Gaidučis, Jadvyga Žvironaitė, Romualdas Mačiulaitis, Grigorij Jakovlev // Materials Science (Medžiagotyra). – 2011. – Vol. 17. – No. 3. – Pp. 308-313. – URL: <http://www.matsc.ktu.lt/index.php/MatSc/article/view/599/894> (дата обращения: 22.11.2013).

\* \* \*

*G. I. Yakovlev*, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*G. N. Pervushin*, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*O. V. Izryadnova*, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*A. F. Gordina*, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*A. V. Mazitov*, Master's Degree student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

#### **Influence of carbon nano-systems on structure and properties of gypsum cement puzzolan binders**

*The paper considers the possible perspectives of applying multi-walled carbon nanotubes as modifying additives for the production of products on the basis of gypsum cement puzzolan binders with micro-silica as a puzzolanic additive.*

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes, gypsum binder, microstructure, micro-silica

Получено: 07.11.13