

УДК 661.66(045)

DOI 10.22213/2410-9304-2019-1-138-143

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО  
ДИСПЕРСИЕЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ САЖИ\*

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

Г. Н. Первушин, доктор технических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

А. Ф. Гордина, кандидат технических наук, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

А. В. Шайбадулина, магистр, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

З. С. Саидова, аспирант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

Т. Л. Протодьяконова, студент, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

А. Ф. Бурьянов, доктор технических наук, Московский государственный строительный университет,  
Москва, Россия

С. В. Никитина, аспирант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

*В работе приведены результаты исследований структуры и свойств гипсового вяжущего, модифицированного ультрадисперсной технической сажей. Показано, что введение в состав гипсового вяжущего технического углерода в виде колеровочной пасты приводит к изменению морфологии кристаллогидратов двуводного сульфата кальция, уплотнению структуры гипсовой матрицы и, как следствие, к повышению прочности затвердевшего гипсового вяжущего. Показано, что дисперсность частиц сажи в составе колеровочной пасты зависит от ее возраста. Проведено физическое моделирование твердения гипсового вяжущего с добавкой дисперсии сажи, которое позволило установить, что кристаллизация гипсового вяжущего происходит из центров кристаллизации, в качестве которых выступают частицы технической углерода. При этом существенно меняется морфология кристаллогидратов двуводного гипса с переходом ее из игольчатой к пластинчатой с повышенной плотностью структуры. С использованием растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским микроанализом и ИК-спектрального анализа обосновано изменение физико-механических характеристик гипсового вяжущего. Отмечается, достигнутые эффекты по степени модификации структуры гипсовой матрицы сопоставимы с результатами, получаемыми при модификации гипсового вяжущего дисперсиями углеродных нанотрубок, но при этом стоимость технической сажи существенно ниже стоимости углеродных нанотрубок.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, технический углерод, гипсовое вяжущее, морфология кристаллогидратов, модификация структуры.

### Введение

С целью повышения физико-технических свойств гипсовых вяжущих, таких как прочность, водостойкость и долговечность, современное материаловедение предполагает широкое использование минеральных и органических модификаторов [1–4]. При этом достигается изменение морфологии кристаллогидратов вплоть до формирования на их поверхности аморфных структур на основе, прежде всего, гидросиликатов кальция [5], которые обеспечивают защиту кристаллов гипса от прямого воздействия молекул воды, заполняют межкристаллитные поры, дополнительно связывая кристаллы гипса в конгломерат повышенной плотности.

В то же время известны работы, в которых морфология кристаллов гипса менялась за счет модификации гипсового вяжущего синтезированными углеродными добавками – фуллеренами, одно- и многослойными нанотрубками [6–9]. Наряду с фуллеренами и МУНТ для улучшения физико-механических показателей компо-

зиционных материалов в настоящее время используются двумерные структуры на основе графитовых пластинок толщиной в один атомарный слой – графены. Работы [10, 11], в которых приводятся данные исследований, показывают улучшение прочностных показателей, повышение плотности структуры гипсовых композиционных материалов.

В то же время технология массового получения графенов, пригодных для промышленного использования, отсутствует, соответственно, стоимость их оказывается выше стоимости существующих углеродных нанотрубок. Таким образом, становится необходимым поиск таких форм углерода для массового использования в строительной индустрии, которые, имея дисперсность на нанометровом уровне и, соответственно, повышенную химическую активность, не увеличивали бы стоимость гипсовых композиционных материалов, чем известные химические добавки, используемые для направленного изменения тех или иных показателей гипсовых изделий.

© Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Гордина А. Ф., Шайбадулина А. В., Саидова З. С., Протодьяконова Т. Л., Бурьянов А. Ф., Никитина С. В., 2019

\* Статья опубликована в рамках XI Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве», проводимой в Шарм-аль-Шейхе, Египет, 13–17 апреля 2019. Работа выполнена в рамках Государственного задания по заказу Минобрнауки России (проект 16.7823.2017/7.8).

Известны работы [12, 13], в которых для повышения плотности структуры гипсовых вяжущих использовался тонкомолотый графит техногенного происхождения, но при этом содержание его превышало 5–25 % от массы вяжущего. В работе не приводятся данные по дисперсности применяемого молотого графита, что усложняет интерпретацию полученных результатов по механизму воздействия частиц графита на структуру и свойства получаемого гипсового камня.

Предварительные исследования, проведенные с использованием технического углерода в виде водной дисперсии [14, 15], показали, что введение в бетонную смесь на основе портландцемента ультрадисперсной сажи позволяет обеспечить плотную упаковку зерен цементной матрицы, улучшить межфазные контакты между матрицей и наполнителями, повысить прочность цементного бетона модифицированного дисперсией сажи. Учитывая полученные результаты на цементных матрицах, в данной работе приведены результаты исследований влияния дисперсии технической сажи на структуру и свойства гипсовых вяжущих.

**Материалы и методы исследования**

Разработанный технический углерод (тривиальное название «сажа») – продукт с заданными

свойствами, получаемый в результате контролируемого пиролиза или термоокислительного разложения жидких или газообразных углеводородов. По структуре частиц технический углерод занимает промежуточное положение между аморфным углем и кристаллическим графитом. Размер частиц сажи (13–120 нм) определяет высокую дисперсность технического углерода. Сажа используется для производства промышленных красок, пигментных препаратов и колеровочных паст. В частности, для производства универсальной колеровочной пасты CS.BK фирмы «Palizh»™ производства ООО «Новый дом», используемой в данной работе, применялась сажа пигментная с размером частиц 30 нм и удельной поверхностью 65–100 м<sup>2</sup>/г. Содержание пигмента в пасте – 34 %.

Для проведения экспериментальной части исследования был использован описанный выше диспергированный концентрат сажи в водном растворе ПАВ, представленный в виде колеровочной пасты. Дисперсионный анализ данной добавки в возрасте трех лет, выполненный на лазерном анализаторе SALD-7500nano, представлен на рис. 1, а, анализ свежеприготовленной добавки – на рис. 1, б.

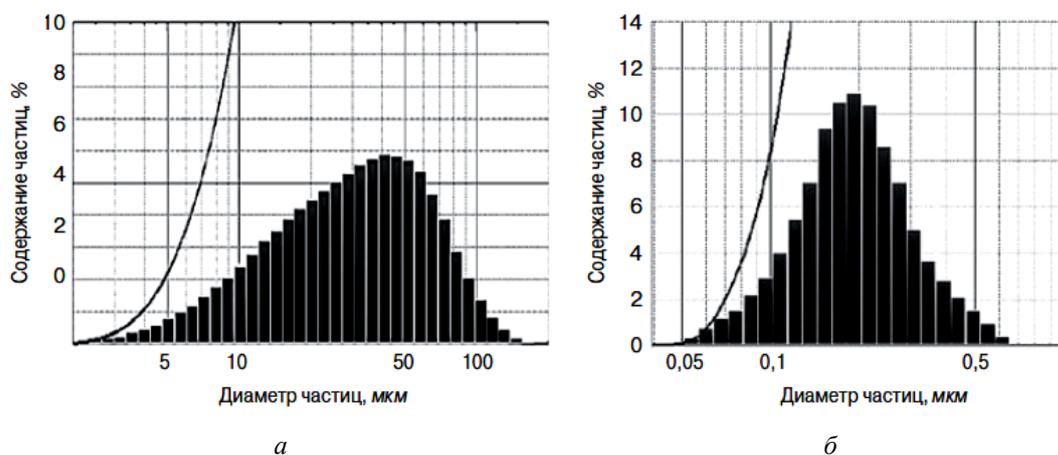


Рис. 1. Анализ распределения частиц дисперсии сажи: а – в возрасте 3 лет, б – в возрасте 7 сут

На основании представленных данных можно сделать вывод, что средний размер частиц составляет 0,1579 мкм, который в процессе хранения в течение трех лет увеличился до 31 мкм.

В качестве вяжущего использовался гипс строительный марки Г-4 (ГОСТ 125–79) завода «Корунд», Пермский край (г. Чайковский).

Для приготовления гипсового раствора колеровочная паста перемешивалась с водой в количестве, обеспечивающем концентрацию 0,03 и 0,06 % технической сажи от массы гипсового

вяжущего. Полученный водный раствор применялся для изготовления образцов-балочек с размерами 40×40×160 мм при водогипсовом отношении В/Г = 0,5, которые до испытания на прочность хранились в нормальных условиях на воздухе при температуре 25 °С.

**Результаты исследования и обсуждение**

С целью определения влияния дисперсии сажи на изменение морфологии кристаллов в твердеющем гипсе было проведено физическое моделирование твердения гипсового вяжущего

с добавкой дисперсии сажи с фиксацией результатов под оптическим микроскопом Leica

DM4000D. Результаты моделирования представлены на рис. 2.

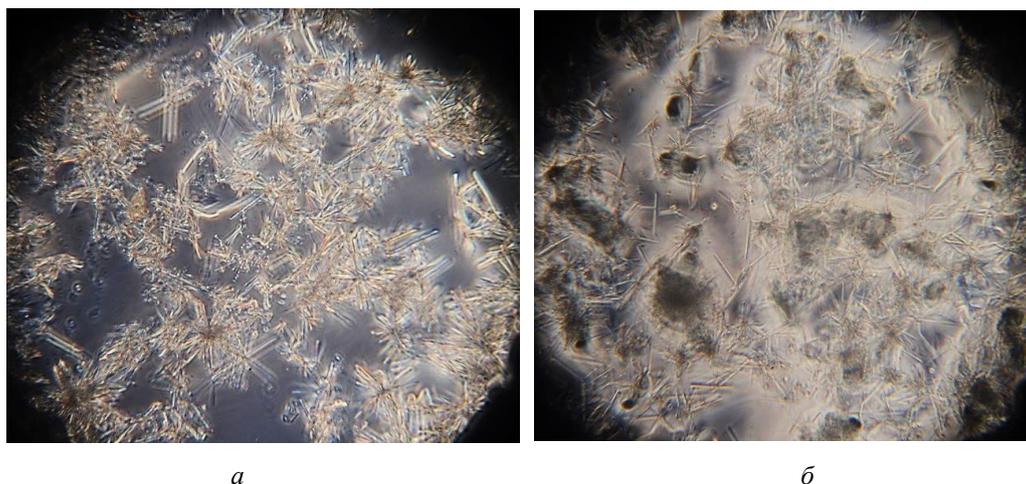


Рис. 2. Моделирование кристаллизации гипса при 400-кратном увеличении: *а* – при твердении без дисперсии сажи; *б* – кристаллогидраты гипса, модифицированные дисперсией сажи

Как видно из рис. 2, *а*, при твердении гипсового вяжущего без добавок формируются классические кристаллы двуводного гипса игольчатой структуры. При введении в твердеющий гипс дисперсии технической сажи кристаллизация гипсового вяжущего происходит из центров кристаллизации (рис. 2, *б, в*), в качестве которых выступают частицы сажи. При этом отмечается изменение морфологии кристаллов гипса с преобладанием среди них новообразований пластинчатой структуры.

Проведенные физико-механические испытания образцов гипсового вяжущего, модифицированного дисперсией технического углерода, показали повышение прочности образцов (таблица).

#### Результаты физико-механических испытаний модифицированного гипсового вяжущего на 28-е сутки твердения

Содержание сажи, % от массы гипса	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	
		в сухом состоянии	в водонасыщенном состоянии
Контрольный образец	4,469	11,61	3,604
0,03	5,512	13,63	4,043
0,06	7,263	14,22	4,145

Повышение прочности модифицированного гипсового вяжущего на 19 % в сравнении с кон-

трольным может быть связано с изменением морфологии кристаллогидратов и уплотнением структуры вяжущей матрицы.

Исследование микроструктуры модифицированных образцов подтвердило это предположение. Изучение микроструктуры гипсового вяжущего выполнено на микроскопе MIRA3 TESCAN в исследовательском центре AdMaS технического университета Брно, показало, что структура гипсовой матрицы при добавлении 0,03 и 0,06 % дисперсии сажи привело к изменению морфологии кристаллогидратов. При увеличении концентрации сажи в твердеющей гипсовой системе кристаллы двуводного гипса отличаются переходом игольчатой структуры (рис. 3, *а*) двуводного гипса на пластинчатую с повышенной плотностью (рис. 3, *б*) и формированием сростков из отдельных центров кристаллизации (рис. 3, *в*).

ИК-спектральный анализ контрольного и модифицированного образцов (рис. 4) подтвердил изменения в структуре гипсового вяжущего. В образцах с содержанием 0,06 % дисперсии сажи (рис. 4, *б*) отмечаются смещения линий поглощения в диапазоне волновых чисел, соответствующих группировке  $\text{SO}_4^{2-}$  (с 1190 до 1193  $\text{cm}^{-1}$ , с 1082 до 1080  $\text{cm}^{-1}$ ), и колебаний молекул воды в области 3600–3300  $\text{cm}^{-1}$ .

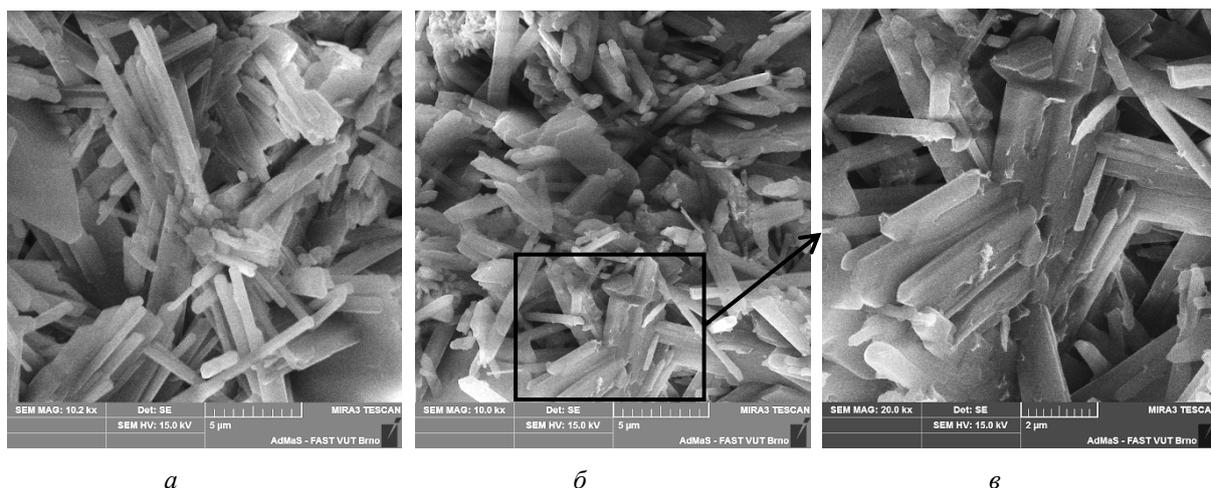


Рис. 3. Микроструктура гипсового вяжущего: игольчатая структура кристаллов двуводного гипса (а) с переходом ее на пластинчатую при концентрации дисперсии сажи 0,06 % (б); в – фрагмент пластинчатой микроструктуры повышенной плотности сформированием сростков из отдельных центров кристаллизации

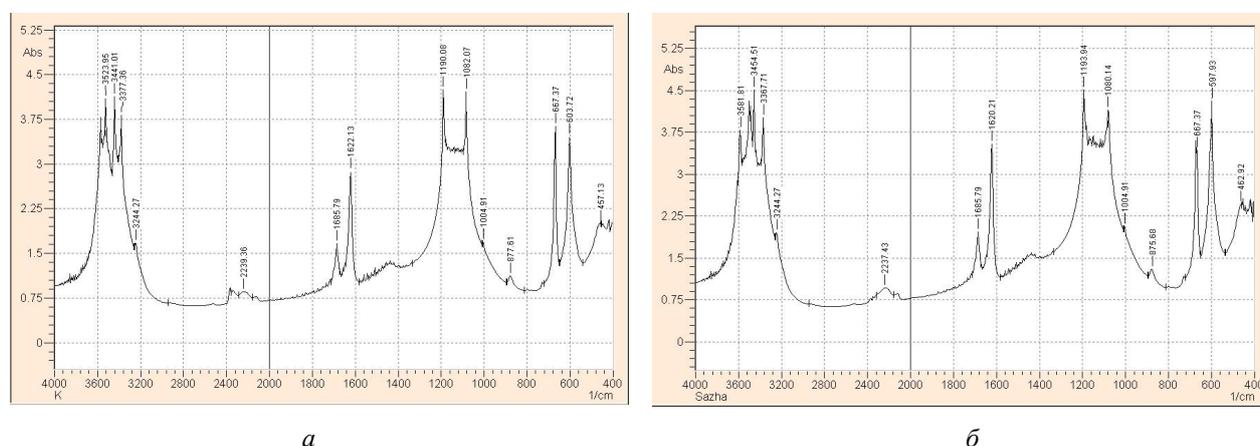


Рис. 4. ИК-спектры контрольного (а) и модифицированного сажей (б) гипсового вяжущего

Это связано с изменением межатомного расстояния в решетке кристаллогидратов гипса за счет воздействия на них атомов углерода в составе сажи, что подтверждается морфологией кристаллов гипса с переходом их с игольчатой на пластинчатую форму (рис. 3). В свою очередь, изменения, отмеченные выше, приводят к повышению прочности гипсовой матрицы.

**Заключение**

Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно говорить о структурной модификации гипсовой матрицы за счет введения ультрадисперсной сажи. Морфология кристаллогидратов гипсовой матрицы при добавлении 0,03 и 0,06 % дисперсии сажи отличается переходом классической игольчатой структуры двуводного гипса на пластинчатую повышенной плотности с формированием сростков из отдельных центров кристаллизации, которыми служат ультра- и нанодисперсные частицы технического углерода. При этом установленные

эффекты по степени модификации структуры гипсовой матрицы сопоставимы с результатами, получаемыми при модификации гипсового вяжущего дисперсиями углеродных нанотрубок, но при этом стоимость дисперсий сажи, соответственно, ниже в семь раз.

**Библиографические ссылки**

1. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichenkova T., Petropavlovskii K. (2018). Gypsum composites reinforcement. *Materials Science and Engineering 365* [21st International Scientific Conference on advanced in civil engineering: Construction - the formation of living environment].
2. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichenkova T., Petropavlovskii K. (2018) Gypsum composites, improved by applying basalt dust [MATEC Web of Conferences 170].
3. Kondratieva N., Barre M., Goutenoire F., Sanytsky M. (2017). *Study of modified gypsum binder* [Construction and Building Materials], vol. 149, pp. 535-542.

4. Arikan M., Sobolev K. (2002). *The optimization of a gypsum-based composite material* [Cement and Concrete Research], vol. 32, pp.1725-1728.

5. Pervyshin G. N., Yakovlev G. I., Gordina A. F., Keriene J., Polyanskikh I. S., Fischer H.-B., Rachimova N. R., Buryanov A. F. (2018). *Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers* [Procedia Engineering «12th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques»], pp. 867-874.

6. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, Р. Мачулайтис, Я. Керене, И. А. Пудов, И. С. Полянских, А. И. Политаева, А. Ф. Гордина, А. В. Шайбадуллина. Ижевск : Изд-во ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, 2014. 180 с.

7. Регулирование морфологии кристаллогидратов в структуре гипсовой матрицы ультра- и нанодисперсными добавками / О. В. Изряднова, А. Ф. Гордина, Г. И. Яковлев, Х.-Б. Фишер // Известия КГАСУ. 2014. № 3. С. 108–113.

8. *Yakovlev G., Grakhov V., Polyanskikh I., Gordina A., Saidova Z., Plekhanova T., Buryanov A.* The estimated effect of carbon Nanomaterials implementation on the formation of hydration products // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 41-46.

9. *Jakovlev G., Poljanskikh I., Gordina A. F., Izryadnova O.* Модификация гипсовых вяжущих матриц углеродными нанотрубками // Weimarer gipstagung: сборник трудов международной конференции, Weimar, 26-27 march 2014. Weimar, 2014. Pp. 439-443.

10. *Кондаков А. И., Михалева З. А.* Модификация строительных композитов функционализированным графеном // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение : сборник тезисов конференции. Томск, Тамбов, 2014. С. 12.

11. *Hongjian Du, Hongchen Jacey Gao, Sze Dai Pang.* Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cement and Concrete Research*. 2016. No. 83, pp. 114-123.

12. *Flores Medina N., Mar Barbero-Barrera M., Rosa Bustamante* (2016). Improvement of the properties of gypsum-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler. *Construction and Building Materials*, vol. 107, pp. 17-27.

13. *Nelson Flores Medina, M. Mar Barbero-Barrera* (2017). Mechanical and physical enhancement of gypsum composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler. *Construction and Building Materials*, vol. 131, pp. 165-177.

14. Модификация базальтофибробетона нанодисперсными системами / К. А. Сарайкина, В. А. Голубев, Г. И. Яковлев, Г. Д. Федорова, Г. Н. Александров, Т. А. Плеханова, И. Г. Дулесова // Строительные материалы. 2015. № 10. С. 64–69.

15. Влияние дисперсий технического углерода на свойства мелкозернистого бетона / Г. И. Яковлев, В. П. Грахов, А. Ф. Гордина, А. В. Шайбадуллина,

З. С. Саидова, С. В. Никитина, Е. В. Бегунова, А.Э.М.М. Эльрефаи // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 89–92.

## References

1. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichenkova T., Petropavlovskii K. (2018). Gypsum composites reinforcement. *Materials Science and Engineering* 365 [21st International Scientific Conference on advanced in civil engineering: Construction - the formation of living environment].

2. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichenkova T., Petropavlovskii K. (2018) Gypsum composites, improved by applying basalt dust [MATEC Web of Conferences 170].

3. Kondratieva N., Barre M., Goutenoire F., Sanytsky M. (2017). *Study of modified gypsum binder* [Construction and Building Materials], vol. 149, pp. 535-542.

4. Arikan M., Sobolev K. (2002). *The optimization of a gypsum-based composite material* [Cement and Concrete Research], vol. 32, pp.1725-1728.

5. Pervyshin G.N., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Keriene J., Polyanskikh I.S., Fischer H.-B., Rachimova N.R., Buryanov A.F. (2018). *Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers* [Procedia Engineering «12th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques»], pp. 867-874.

6. *Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Machulaitis R., Kerene Ya., Pudov I.A., Polyanskikh I.S., Politaeva A.I., Gordina A.F., Shaibadullina A.V.* *Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii* [Nanostructuring of composites in building materials]. Izhevsk, Izdvo IzhGTU imeni M. T. Kalashnikova, 2014. 180 p. (in Russ.).

7. Izryadnova O.V., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Fisher Kh.-B. [Regulation of the morphology of crystalline hydrates in the structure of the gypsum matrix by ultra- and nano-dispersed additives]. *Izvestiya KGASU*, 2014, no. 3, pp. 108-113 (in Russ.).

8. *Yakovlev G., Grakhov V., Polyanskikh I., Gordina A., Saidova Z., Plekhanova T., Buryanov A.* The estimated effect of carbon Nanomaterials implementation on the formation of hydration products. In *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. Pp. 41-46.

9. *Jakovlev G., Poljanskikh I., Gordina A. F., Izryadnova O.* *Modifikatsiya gipsovykh vyazhushchikh matrits uglerodnymi nanotrubkami* [Modification of gypsum binders with carbon nanotubes]. Weimarer gipstagung: сборник трудов международной конференции, Weimar, 26-27 march 2014. Weimar, 2014. Pp. 439-443.

10. *Kondakov A. I., Mikhaleva Z. A.* *Modifikatsiya stroitel'nykh kompozitov funktsionalizirovannykh grafenom* [Modification of building composites with functionalized graphene]. *Funktsional'nye materialy: razrabotka, issledovanie, primeneniye : sbornik tezisov konferentsii* [Proc. Functional materials: development, research, application: collection of conference theses]. Tomsk, Tambov, 2014. P. 12 (in Russ.).

11. Hongjian Du, Hongchen Jacey Gao, Sze Dai Pang. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cement and Concrete Research*. 2016. No. 83, pp. 114-123.
12. Flores Medina N., Mar Barbero-Barrera M., Rosa Bustamante (2016). Improvement of the properties of gypsum-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler. *Construction and Building Materials*, vol. 107, pp. 17-27.
13. Nelson Flores Medina, M. Mar Barbero-Barrera (2017). Mechanical and physical enhancement of gypsum composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler. *Construction and Building Materials*, vol. 131, pp. 165-177.
14. Saraikina K. A., Golubev V. A., Yakovlev G. I., Fedorova G. D., Aleksandrov G. N., Plekhanova T. A., Dulesova I. G. [Modification of basalt fiber concrete nanodispersed systems]. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 10, pp. 64-69 (in Russ.).
15. Yakovlev G. I., Grakhov V. P., Gordina A. F., Shaibadullina A. V., Saidova Z. S., Nikitina S. V., Begunova E. V., El'refai A.E.M.M. [The effect of carbon black dispersions on the properties of fine-grained concrete]. *Stroitel'nye materialy*, 2018, no. 8, pp. 89-92 (in Russ.).

\*\*\*

#### Technical Carbon for Modification of the Structure and Properties of the Gypsum Binder

G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU  
G. N. Pervushin, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU  
A. F. Gordina, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU  
A. V. Shaybadulina, Master's Degree Student, Kalashnikov ISTU  
Z. S. Saidova, Post-graduate, Kalashnikov ISTU  
T. L. Protodyakonova, Student, Kalashnikov ISTU  
A. F. Buryanov, DSc in Engineering, NRU MGSU  
S. V. Nikitina, Post-graduate, Kalashnikov ISTU

*The research is about the impact of ultrafine technical carbon on the structure and properties of the gypsum binder. The morphology of calcium sulfate dehydrate crystallohydrates is drastically changed by technical carbon in form of the colourant. The particles size distribution depends on the date of manufacturing of the dispersion. The process of hydration with dispersion of technical carbon was simulated. As a result the crystal formation of gypsum on the surface of technical carbon was discovered. Due to this process the morphology of crystallohydrate has drastically changed. The needle-like crystals have become more like plate-shape and the density of structure has increased. The change of physical and mechanical properties of gypsum binder was interpreted by scanning electronic microscopy and X-ray microanalysis and IR analysis. The achieved results are the same as the results of gypsum binder modification by multiwalled carbon nanotubes; and it is emphasized that the cost of technical carbon is several times lower than the cost of additives with synthesized nanotubes.*

**Keywords:** carbon nanotubes, ultrafine technical carbon, gypsum binder, colourant, morphology of crystallohydrate, structure modification.

Получено: 30.01.19