

УДК 666.9.017-022.532

ВЛИЯНИЕ НАНОМОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. Н.^{1*}, д. т. н., проф.,
ГРИШКО А. Н.^{2*}, к. т. н., доц.

^{1*}Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского 24-а, Днепро, 49600, Украина, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-4131-0155](https://orcid.org/0000-0003-4131-0155)

^{2*}Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова 25, Днепро, 49600, Украина, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: [0000-0001-7046-1177](https://orcid.org/0000-0001-7046-1177)

Аннотация. Постановка проблемы. В ближайшие 10 лет более 90 % материалов будут заменены на новые материалы – нанокompозиты [1]. Применение нанокompонентов даст возможность производить материалы высокой прочности со сниженной себестоимостью и обеспечит спрос на продукцию [2]. Исследования, направленные на установление влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок на физико-механические свойства гипсовых вяжущих, являются актуальными и должны привести к созданию конкурентоспособных прочных наноматериалов. **Цель статьи.** Исследование влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок (УНТ) на физико-механические свойства гипсовых вяжущих. **Вывод.** Анализ микроструктуры образцов показал, что в структуре немодифицированных гипсовых образцов преобладают призматические и пластинчатые кристаллы, хаотично распределенные в объеме матрицы. В этом случае образуется рыхлая структура с повышенной пористостью, которая является причиной низкой механической прочности образцов. В гипсовой матрице, модифицированной УНТ, формируется упорядоченная и однородная структура с более крупными игольчатыми кристаллами, что приводит к увеличению площади межфазной поверхности, снижению пористости и, соответственно, к повышению физико-механических характеристик. Экспериментально доказано, что при одинаковом содержании наномодификатора в гипсовой матрице (0,035 %) максимальный прирост прочности при сжатии достигается при использовании УНТ и составляет 28-30 %. Методом DFT выполнено исследование взаимодействия ионов Ca^{2+} с графеноподобной углеродной поверхностью. Показана возможность ковалентного связывания кальция с гексагональной углеродной ячейкой поверхности в результате перекрывания валентных 3p орбиталей Ca^{2+} и 2p орбиталей углерода.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие; наномодификаторы; углеродные нанотрубки; нановолокна; нанокompозиты; концентрация; прочность; углеродная ячейка

ВПЛИВ НАНОМОДИФІКАТОРІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.^{1*}, д. т. н., проф.,
ГРИШКО Г. М.^{2*}, к. т. н., доц.

^{1*}Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського 24-а, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-4131-0155](https://orcid.org/0000-0003-4131-0155)

^{2*}Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова 25, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: [0000-0001-7046-1177](https://orcid.org/0000-0001-7046-1177)

Анотация. Постановка проблемы. У найближчі 10 років понад 90 % матеріалів будуть замінені на нові матеріали - нанокompозити [1]. Застосування нанокompонентів дасть можливість виробляти матеріали високої міцності зі зниженою собівартістю і забезпечить попит на продукцію [2]. Дослідження, спрямовані на встановлення впливу концентрації наномодифікаторів у вигляді вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні властивості гіпсових в'язучих, актуальні і мають привести до створення конкурентоспроможних міцних наноматеріалів. **Мета статті.** Дослідження впливу концентрації наномодифікаторів у вигляді вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на фізико-механічні властивості гіпсових в'язучих. **Висновок.** Аналіз микроструктури зразків показав, що в структурі немодифікованих гіпсових зразків переважають призматичні і пластинчасті кристали, хаотично розподілені в обсязі матриці. У цьому випадку утворюється структура з підвищеною пористістю, яка є причиною низької механічної міцності зразків. У гіпсовій матриці, модифікованій ВНТ, формується впорядкована й однорідна структура з більшими голчастими кристалами, що зумовлює збільшення площі міжфазної поверхні, зниження пористості і, відповідно, підвищення фізико-механічних характеристик. Експериментально доведено, що за однакового вмісту наномодифікаторів у гіпсовій матриці (0,035 %)

максимальний приріст міцності при стисненні досягається у разі використання ВНТ і становить 28-30 %. Методом DFT виконано дослідження взаємодії іонів Ca^{2+} з графеноподібною вуглецевою поверхнею. Показана можливість ковалентного зв'язування кальцію з гексагональним вуглецевим осередком поверхні в результаті перекривання валентних 3p орбіталей Ca^{2+} і 2p орбіталей вуглецю.

Ключові слова: гіпсові вяжучі; наномодифікатори; вуглецеві нанотрубки; нановолокна; нанокомпозити; концентрація; міцність; вуглецева комірка

IMPACT OF NANOMODIFIERS ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF GYPSUM BINDERS

DEREVIANKO V. N.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
HRYSHKO H. M.^{2*}, *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

^{1*}Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, State Higher Educational Establishment «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», 24-a Chernyshevsky str., Dnipro, 49600, Ukraine, Tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-4131-0155](https://orcid.org/0000-0003-4131-0155)

^{2*}Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov str., Dnipro, 49600, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: [0000-0001-7046-1177](https://orcid.org/0000-0001-7046-1177)

Summary. Problem statement. In the next 10 years, more than 90% of materials will be replaced with new materials – nanocomposites [1]. The nanocomponents application will allow manufacture of high-strength materials with reduced production cost and will ensure demand for products [2]. Researches aimed to determination of carbon nanotube type nanomodifier concentration impact on the physical and mechanical properties of gypsum binders are important today and must result in creation of competitive strong nano-materials. **Purpose.** Research of carbon nanotube (CNT) type nanomodifier concentration impact on the physical and mechanical properties of gypsum binders. **Conclusion.** Sample microstructure analysis revealed that the non-modified gypsum sample structure is dominated by prismatic and lamellar crystals randomly distributed throughout the matrix volume. In this case, loose structure with increased porosity is formed, which results in sample mechanical strength reduction. In the CNT-modified gypsum matrix, well-ordered and homogeneous structure is formed with larger needle-shaped crystals, which results in the phase-contacting area increase, porosity reduction and thus the physical and mechanical characteristics improvement. It is experimentally proved that at the identical nano-modifier content in the gypsum matrix (0.035 %), maximum compression strength gain is achieved with the use of CNT and makes 28- 30%. At the use of initial carbon nanotubes, increase in strength at the same nano-modifier content makes 13-15%. The Ca^{2+} ions interaction with the graphene-like carbon surface was investigated by the DFT method. Capability is demonstrated of the covalent calcium bonding with the hexagonal carbon surface cell as a result of overlap of Ca^{2+} valence 3p orbitals and carbon 2p orbitals.

Keywords: gypsum binder; nanomodifiers; carbon nanotubes; nanofibres; nanocomposites; concentration; strength; carbon cell

Актуальность проблемы. В настоящее время строительные материалы выполняют важную роль в техническом прогрессе. В ближайшие 10 лет более 90 % материалов будут заменены на новые нанокомпозиты [1].

Применение нанокомпонентов даст возможность производить материалы высокой прочности со сниженной себестоимостью и обеспечит спрос на продукцию [2].

Важнейшими материалами для создания нанокомпозитов за последние 50 лет являются углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (НВ) [1].

Исследования, направленные на установление влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок на физико-механические

свойства гипсовых вяжущих, являются актуальными и должны привести к созданию конкурентоспособных прочных наноматериалов.

Анализ публикаций. УНТ и НВ благодаря своим механическим, химическим, электронным характеристикам вызывают интерес в ученых различных специальностей и определяют их широчайшие перспективы для производства нанокомпозитов. Благодаря своей структуре УНТ имеют высокие механические, электронные и тепловые свойства (табл.).

Проведенные теоретические исследования подтверждают, что физические свойства УНТ зависят от их диаметра (от 0,7 до 1,6 нм) [3, с. 26-31].

В ходе проведения исследований И. В. Запороцковой [3] установлено, что энергетическое строение тубуленов зависит от наличия краевых функциональных групп и дефектов. Это подтверждает дополнительные возможности модифицировать УНТ.

НТ также оказывают влияние на свойства керамики [1 - 13]. Повышение концентрации НТ в Al_2O_3 до 12,5 % приводит к уменьшению размеров зерен матрицы и влияет на механические свойства.

Добавки НТ способствуют повышению трещиностойкости. Для уменьшения трения и снижения плотности в керамику вводят УНТ [1].

Таблица
Основные свойства УНТ и НВ

	Графит	НВ	МНТ	ОНТ	Сталь
R растяжения, ГПа	100	3-7	300-600	300-1 500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1 000	200-800	500-1 000	1000-5 000	2 000
Удельная поверхность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Китайские исследователи показали, что керамика из НТ имеет повышенные значения предела прочности на изгиб и трещиностойкости соответственно на 10 и 78 % [13].

Расчеты адсорбции атомов на поверхности тубулена, выполненные в работе [3], позволили определить, что УНТ обладают большой адсорбцией, что позволит их применять в качестве адсорбентов, а также получать композиционные материалы на основе тубуленов. Изменения в свойствах материалов достигаются путем создания всевозможных композиционных структур [11].

Таким образом, УНТ и НВ являются предметом научных исследований и разработок. Причем если полимерам посвящены сотни исследований (число публикаций более 1 000), по керамическим нанокомпозитам есть лишь небольшое количество разрозненных исследований, то модели процессов гидратации минеральных вяжущих отсутствуют. При этом проведенные лабораторные исследования имеют в незначительных пределах положительные изменения результатов физико-механических свойств.

Сложность проблемы заключается в отсутствии адаптированной методики исследований, современного оборудования и материалов. Поэтому следует провести исследование влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок на основные физико-механические свойства гипсовых вяжущих и изучить процессы кинетики, происходящие в модифицированной матрице.

Цель статьи - исследование влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок на физико-механические свойства гипсовых вяжущих.

Результаты исследований. Проводилось исследование влияния концентрации наномодификаторов в виде углеродных нанотрубок на физико-механические свойства гипсовых вяжущих.

Отмечается, что с увеличением содержания нанодобавки происходит монотонное повышение прочностных характеристик композиционного материала. При концентрации добавки 0,18 % достигается максимальный прирост до 30 % [14].

При проведении исследований были проанализированы исходное гипсовое вяжущее, немодифицированный и модифицированный углеродными нанотрубками образцы строительного гипса.

Кинетику процессов, происходящих в модифицированной матрице, изучали путем определения реологических свойств гипсовой пасты, сроков схватывания, калориметрических исследований. Калориметрический анализ, который проводился при температуре 21 °С, подтверждает более интенсивный переход полуводного гипса в двуводный.

При проведении калориметрических исследований частицы полугидрата гипса затворяли водой и не перемешивали. Независимо от разбавления водой, частицы исходного вяжущего разделены малыми промежутками. При этом переходящие в раствор ионы не успевают переместиться на большие расстояния в связи с затруднениями диффузии в жидкой фазе.

При введении УНТ наблюдалось ускорение реакции гидратации полуводного гип-

са совместно с УНТ по сравнению с гипсовым вяжущим без добавок (рис. 1, 2).

Результаты проведенных исследований (рис. 1, 2) интенсивности в процессе гидратации полуводного гипса с УНТ свидетельс-

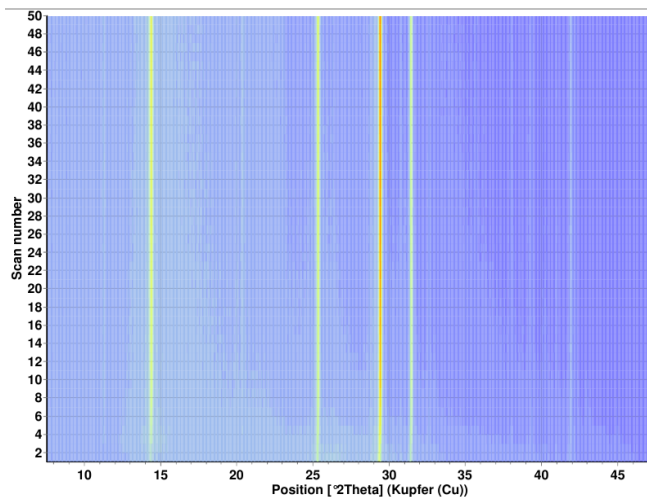
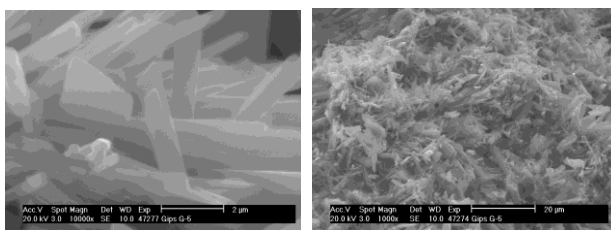
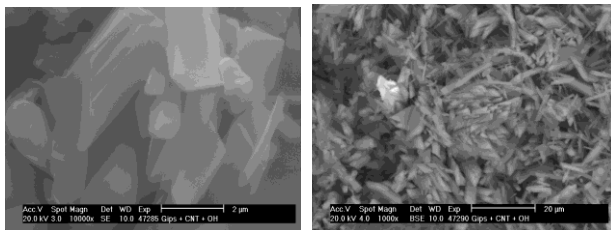


Рис. 1. Интенсивность в процессе гидратации полуводного гипса

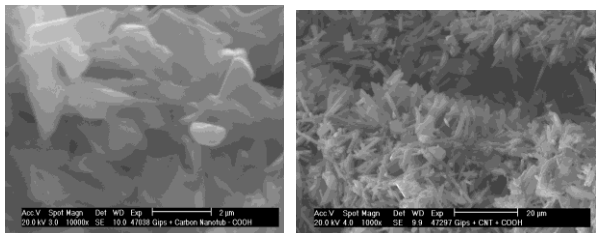
Согласно исследованиям В. В. Решетняка [15], сорбция Ca^{2+} на графеноподобной поверхности УНТ способствует пресыщению растворимости вблизи поверхности, более полному и быстрому переходу полуводного гипса в двухводный, и, следовательно, ускоряет процесс кристаллизации двухводного гипса.



а



б



в

твуют о возможности регулирования и управления технологическими процессами его твердения с целью придания материалу необходимых свойств.

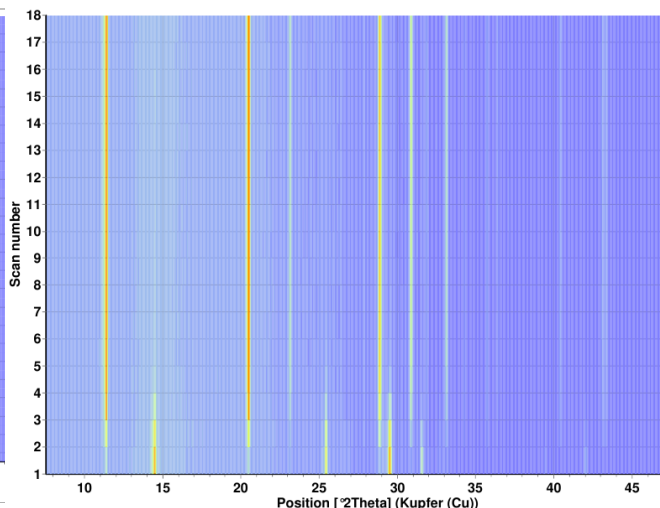


Рис. 2. Интенсивность в процессе гидратации полуводного гипса с УНТ

Рис. 3. Микрофотографии гипсовой композиции: а - без добавления УНТ; б - с добавлением УНТ-ОН в - с добавлением УНТ-СООН

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что во взаимосвязи с достижением требуемых технологических характеристик – прочностью, сроками схватывания и других осуществляется возможность реализации процессов твердения.

Проведенный анализ микроструктуры образцов (рис. 3) гипсовой композиции показал, что без модифицирующей добавки образуется рыхлая структура гипсовых образцов со значительным количеством пор (рис. 3 а). Введение модификатора способствует уплотнению структуры (рис. 3 б, в).

Выводы. Анализ микроструктуры образцов показал, что в структуре немодифицированных гипсовых образцов преобладают призматические и пластинчатые кристаллы, хаотично распределенные в объеме матрицы. В этом случае образуется рыхлая структура с повышенной пористостью, которая является причиной низкой механической прочности образцов. В гипсовой матрице, модифицированной УНТ, формируется упорядоченная и однородная структура с более крупными игольчатыми кристаллами, что приводит к увеличению площади межфаз-

ной поверхности, снижению пористости и, соответственно, к повышению физико-механических характеристик.

Экспериментально доказано, что при одинаковом содержании наномодификатора в гипсовой матрице (0,035 %) максимальный прирост прочности при сжатии достигается при использовании УНТ и составляет 28-30 %. При использовании исходных углеродных нанотрубок прирост прочности

при том же содержании наномодификатора составляет 13-15 %.

Методом DFT выполнено исследование взаимодействия ионов Ca^{2+} с графеноподобной углеродной поверхностью. Показана возможность ковалентного связывания кальция с гексагональной углеродной ячейкой поверхности в результате перекрывания валентных 3p орбиталей Ca^{2+} и 2p орбиталей углерода.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ногуен Чан Хинг. Модифицирование углеродных нанотрубок и нановолокон для получения керамических нанокompозитов дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / Ногуен Чан Хинг. – Москва, 2009. – 119 с.
2. Некрасова Н. Нанотехнологии для дорог / Наталья Некрасова // Наука и жизнь. – 2016. – №2. – С. 60.
3. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композиционные структуры на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 05.27.01 / Запороцкова И. В. – Волгоград, 2005. – 119 с.
4. Ajayan P. M. Capillarity-induced filling of carbon nanotube / P. M. Ajayan, S. Lijama // Nature. – 1993. – Vol. 361. – P. 333–334.
5. Hydrogen storage in carbon nanostructures / A. Züttela, P. Sudana, Ph. Maurona, T. Kiyobayashib, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27, iss. 2. – P. 203–212.
6. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J. // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 377–379.
7. Ebbesen T. W. Carbon nanotubes / T. W. Ebbesen // Annual Review of Materials Science. – 1994. – Vol. 24. – P. 235–264.
8. Pederson M. R. Nanocapillarity in Fullerene Tubules / M. R. Pederson, J. Q. Broughton // Physical Review Letters. – 1992. – Vol. 69, iss. 18. – P. 2689–2692.
9. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
10. Ajayan P. M. Nanometre-size tubes of carbon / P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen // Reports on Progress in Physics. – 1997. – Vol. 60, № 10. – P. 1025.
11. Влияние дефектной структуры в зернах пластичных слоев многослойного образца при ползучести в условиях растяжения / А. А. Явор, И. В. Запороцкова, Т. В. Кислова, В. А. Чеботарев // Физика и химия обработки материалов. – 1987. – № 3. – С.114–116.
12. Скворцов И. Трубопроводы под защитой «нано» / Иван Скворцов // Наука и жизнь. – 2016. – № 2. – С. 61.
13. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic / R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wie, J. Liang, D. H. Wu // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33, iss. 21. – P. 5243–5246.
14. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок / Чумак А. Г., Деревянко В. Н., Петрунин С. Ю., Попов М. Ю., Ваганов В. Е. // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – № 2. – С. 27–37. – Режим доступа: http://nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-2-2013/27-37.pdf.
15. Взаимодействие ионов кальция с каркасными углеродными структурами / В. В. Решетняк, В. Е. Ваганов, С. Ю. Петрунин, А. Г. Чумак, М. Ю. Попов // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. / Приднeпр. гос. акад. стр.-ва и архитектуры. – Днепропетровск, 2013. – Вып. 67 : Стародубовские чтения. – С. 261–266.

REFERENCES

1. Nogueen Chan Hing. *Modificirovanie uglerodnyx nanotrubok i nanovolokon dlya polucheniya keramicheskix nanokompозитov dis. kand. texn. nauk: 05.17.02* [Modification of carbon nanotubes and nanofibers for the ceramic nanocomposites production. Dissertation of Cand. Sc. (Tech.): 05.17.02]. Moskva, 2009, 119 p. (in Russian).
2. Nekrasova N. *Nanotexnologii dlya dorog* [Nanotechnologies for roads]. *Nauka i zhizn'* [Science and Life]. 2016, no. 2, p. 60. (in Russian).
3. Zaporockova I.V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozicionnye struktury na ix osnove: dis. d-ra fiz.-mat. nauk: 05.27.01* [Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures on their base: dissertation of Dr. Sc. (Phys.-Math.): 05.27.01]. Volgograd, 2005, 119 p. (in Russian).

4. Ajayan P.M. and Lijama S. *Capillarity-induced filling of carbon nanotube*. *Nature*. 1993, vol. 361, pp. 333–334.
5. Züttela A, Sudana P., Maurona Ph., Kiyobayashib T., Emmeneggera Ch. and Schlapbacha L. *Hydrogen storage in carbon nanostructures*. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002, vol. 27, iss. 2, pp. 203–212.
6. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. and Heben M.J. *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*. *Nature*. 1997, vol. 386, pp. 377–379.
7. Ebbesen T.W. *Carbon nanotubes*. *Annual Review of Materials Science*. 1994, vol. 24, pp. 235–264.
8. Pederson M.R. and Broughton J.Q. *Nanocapillarity in Fullerene Tubules*. *Physical Review Letters*. 1992, vol. 69, iss. 18, pp. 2689–2692.
9. Eleckij A.V. *Uglerodnye nanotrubki* [Carbon nanotubes]. *Uspexi fizicheskix nauk* [Successes in physical sciences.]. 1997, vol. 167, no. 9, pp. 945–972. (in Russian).
10. Ajayan P.M. and Ebbesen T.W. *Nanometre-size tubes of carbon*. *Reports on Progress in Physics*. 1997, vol. 60, no. 10, p. 1025.
11. Yavor A.A., Zaporockova I.V, Kislova T.V. and Chebotarev A.V. *Vliyanie defektnoj struktury v zernax plastichnyx sloev mnogoslojnogo obrazca pri polzuchesti v usloviyax rastyazheniya* [Influence of a defective structure in the plastic layers grains of a multilayered sample under creep under stretching conditions]. *Fizika i ximiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of material processing]. 1987, no. 3, pp. 114–116. (in Russian).
12. Skvorcov I. *Truboprovody pod zashhitoy «nano»* [Pipelines under the protection of "nano"]. *Nauka i zhizn'* [Science and Life]. 2016, no. 2, pp. 61. (in Russian).
13. Ma R.Z., Wu J., Wie B.Q., Liang J. and Wu D.H. *Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic*. *Journal of Materials Science*. 1998, vol. 33, iss. 21, pp. 5243–5246.
14. Chumak A.G., Derevyanko V.N., Petrunin S.Yu., Popov M.Yu. and Vaganov V.E. *Struktura i svojstva kompozicionnogo materiala na osnove gipsovogo vyazhushhego i uglerodnyx nanotrubok* [Structure and properties of a composite material based on gypsum binder and carbon nanotubes]. *Nanotexnologii v stroitel'stve* [Structure and properties of a composite material based on gypsum binder and carbon nanotubes]. 2013, no. 2, pp. 27–37. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-2-2013/27-37.pdf. (in Russian).
15. Reshetnyak V.V., Vaganov V.E., Petrunin S.Yu., Chumak A.G. and Popov M.Yu. *Vzaimodejstvie ionov kal'ciya s karkasnymi uglerodnymi strukturami* [Interaction of calcium ions with carcass carbon structures]. *Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie* [Construction, Materials Science, Mechanical Engineering]. Pridnepr. gos. akad. str-va i arxitektury [Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture]. Dnepropetrovsk, 2013, iss. 67, pp. 261–266. (in Russian).

Рецензент: Савицький М. В., д-р т. н., проф.

Надійшла до редколегії: 3.03.2017 р. Прийнята до друку: 13.03.2017 р