

УДК 666.913.5:539.2

Ю.В. ТОКАРЕВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук (tokarev\_01@list.ru), Д.В. ГОЛОВИН<sup>1</sup>, магистрант (danil@golovin.pro);  
А.Ф. БУРЬЯНОВ<sup>2</sup>, д-р техн. наук; ХУЙГАНГ ТШЯО<sup>3</sup>, канд. техн. наук, ТАО ДУ<sup>3</sup>, аспирант 1-го курса

<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, Москва, Ярославское ш., 26)

<sup>3</sup> Харбинский политехнический университет (92 Xidazhi Street, Nangang, Harbin, Heilongjiang, Китай, 150001)

## О механизме влияния активных добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства ангидритового вяжущего

Дано обоснование необходимости использования комплекса добавок для улучшения свойств ангидритового вяжущего и механизма влияния на структуру с привлечением методов квантово-химического моделирования и методов физико-химического анализа. Частицы дисперсного магнезита выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых формируются кристаллогидраты двуводного гипса, а также способствуют структурированию ангидритовой матрицы, что обеспечивает повышение прочности до 100% при оптимальном содержании добавки 3%. По результатам ИК-анализа углеродные нанотрубки оказывают гораздо более сильное воздействие на изменение структуры кристаллов двуводного гипса по сравнению с каоцитическим магнезитом. При совместном использовании добавок формируется более плотная и прочная структура с повышением прочностных характеристик до 150% по сравнению с контрольным составом при оптимальных концентрациях углеродных нанотрубок 0,001% и магнезита – 3%.

**Ключевые слова:** ангидрит, магнезит, углеродные нанотрубки, микроструктура.

YU.V. TOKAREV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (tokarev\_01@list.ru), D.V. GOLOVIN<sup>1</sup>, Master of 2 course (danil@golovin.pro);

A.F. BURYANOV<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering); HUIGANG XIAO<sup>3</sup>, Ph.D., TAO DU<sup>3</sup>, Graduate Student 1<sup>st</sup> year

1 Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

2 Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

3 Harbin Institute of Technology, (92 Xidazhi Street, Nangang, Harbin, Heilongjiang, China, 150001)

### On Influence Mechanism of Magnesite-Based Active Additives and Carbon Nanotubes on Structure and Properties of Anhydrite Binder

The substantiation of the necessity to use a complex of additives to improve properties of anhydrite binder and influence mechanism on structure with the help of methods of quantum-chemical modeling and physical-chemical analysis is given. Particles of dispersed magnesite act as crystallization centers, along the surface of which crystalline hydrates of calcium sulfate dihydrate are formed, and they also contribute to structuring of anhydrite matrix increasing the durability up to 100% at optimal additive content of 3%. Based on the results of IR-spectra, carbon nanotubes have much more influence on calcium sulfate dihydrate structure than caustic magnesite. The more compact and durable structure with the increased durability characteristics up to 150% in comparison with reference composition with optimal concentration of carbon nanotubes – 0,001% and magnesite – 3% is formed during joint use of additives.

**Keywords:** anhydrite, magnesite, carbon nanotubes, microstructure.

Ультра- и нанодисперсные добавки оказывают существенное влияние на гидратацию и кристаллизацию различных типов вяжущих, а также физико-механические характеристики. Так, в работе [1] показано, что при использовании микрокремнезема в количестве 2% от массы вяжущего ускоряется процесс гидратации цемента, что ведет к повышению прочности в начальный период твердения до трех раз, кроме того, снижается водопоглощение до двух раз. Введение углеродных нанотрубок в гибридные связующие [2] способствует формированию более однородной и тонкодисперсной фазовой структуры конечного продукта. При использовании нанотрубок в цементах [3], тонкодисперсных пуццолановых добавок в бетонах [4] уплотняется структура и снижается пористость, что приводит к повышению прочности. Кроме того, исследователи по-разному дают объяснение происходящим процессам. Так, авторы [5] полагают, что при использовании наноразмерного модификатора, наносимого на поверхность микросфер, уплотняется структура цементного камня как в объеме матрицы, так и на границе раздела фаз цементный камень – микросфера. При использовании коротковолокнистого асбеста в ангидритовых вяжущих [6] уплотняется структура камня, предположительно за счет наноструктурирования граничных слоев образующегося дигидрата. В работе [7] авторы полагают, что существенное улучшение различных характеристик гипсового вяжу-

Ultra- and nanodispersed additives have significant influence on hydration and crystallization of various types of binders, as well as their physical-mechanical characteristics. Thus it is demonstrated in [1] that the use of nanosilica of 2% from the binder mass increases cement hydration process, thus resulting in increased durability at the initial hardening period up to 3 times, besides, water absorption decreases up to 2 times. The introduction of carbon nanotubes into hybrid binders [2] promotes the formation of more homogeneous and fine phase structure of polymeric binder. When using nanotubes in cements [3], fine pozzolanic additives in concretes [4], the structure is compacted and porosity decreases that leads to the increased durability. Besides, researchers explain the processes in different ways. Thus the authors [5] believe that when nanomodifier is applied onto the surface of microspheres, the structure of cement stone is getting more compact both in the matrix volume and on interface boundary cement stone – microsphere. When applying short-fibered asbestos in anhydrite binders [6], the stone structure is compacted due to nanostructuring of boundary layers of dihydrate being formed. In [7] the authors believe that the significant improvement of different characteristics of gypsum binder when using nanoparticles based on silica is connected with the formation of hydrates of calcium sulfosilicates. Thus, ultra dispersed additives result in the formation of dense and homogeneous structure and improve different characteristics of materials. However, there are differences in

щего при использовании наночастиц на основе кремнезема связано с образованием гидратов сульфосиликатов кальция. Таким образом, ультрадисперсные добавки приводят к формированию плотной и однородной структуры и обеспечивают улучшение различных характеристик материалов. Однако существуют различия в объяснении происходящих процессов при использовании наномодификаторов.

В предыдущих исследованиях показана эффективность использования каустического магнезита в качестве активной минеральной добавки в ангидритовых вяжущих [8]. Также нанодисперсные модификаторы за счет избыточной поверхностной энергии способны существенно менять условия структурообразования [9, 10]. Кроме того, именно в композиционных материалах за счет проявления самоорганизации возможно приобретение ими новых свойств. Гипотезой данного исследования является предположение, что за счет направленного воздействия на структуру ангидритового вяжущего различными по типу ультрадисперсными и нанодисперсными добавками и возможным проявлением синергетического эффекта от совместного использования добавок будет достигнуто существенное повышение механических показателей.

Цель данной работы – исследовать влияние каустического магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства вяжущего из природного ангидрита и обосновать полученные результаты с использованием комплекса методов физико-химического анализа.

В качестве вяжущего использовался природный ангидрит Ергачевского месторождения (Кунгурский район, Пермский край). Для изготовления образцов ангидритовый камень предварительно дробился в щековой дробилке ШД-6, затем измельчался в порошок в лабораторной дисковой мельнице ИД-200 до удельной поверхности  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . В работе применялся каустический магнезит (ПМК-87) с массовой долей  $\text{MgO} - 87\%$ . В качестве углеродных наноструктур – многослойные углеродные нанотрубки Masterbatch CW2-45 (МУНТ) («Аркема», Франция). Продукт представляет гранулированную диспергированную смесь МУНТ в среде карбоксиметилцеллюлозы, содержащей 45% многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1, а, б). Masterbatch CW2-45 при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров.

Для определения прочностных характеристик изготавливались стандартные образцы-балочки со сторонами  $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$  с последующим проведением механических испытаний, микроструктура изучалась на электронном микроскопе Phenom G2 pure. Для моделирования возможных взаимодействий при гидратации в композиционном материале и прогнозирования эксперимента использовался комплексный программный продукт HyperChem.

Для обоснования выбора модифицирующих добавок проводилось моделирование гидратации с использованием программного комплекса HyperChem 8.0. Использование данной программы позволяет смоделировать как отдельные молекулы веществ, так и их взаимодействие в различных композиционных материалах и с высокой степенью достоверности спрогнозировать результаты эксперимента. В качестве исходных компонентов для моделирования процессов гидратации были выбраны следующие молекулы: ан-

the explanation of ongoing processes when applying nanomodifiers.

The efficiency of using caustic magnesite as active mineral additive in anhydrite binders was demonstrated in previous investigations [8]. At the same time, it is known that nanodispersed modifiers are able to significantly change structuring conditions due to excessive surface energy [9, 10]. Besides, these are composite materials in which the acquisition of new properties due to self-organization is possible. The hypothesis of this investigation is the assumption that due to the directed action onto the anhydrite binder structure by different ultradispersed and nanodispersed additives and possible synergetic effect from the joint application of additives the significant improvement of mechanical characteristics will be achieved.

The objective of this work is to investigate the influence of caustic magnesite and carbon nanotubes on structure and properties of natural anhydrite binder and substantiate the results obtained applying the complex of physical-chemical analysis methods.

Natural anhydrite from Ergachevo deposit (Kungur region, Perm krai) is used as the binder. To produce samples, the anhydrite stone is preliminary crushed in jaw crusher ShD-6, then ground into powder in laboratory disc mill ID-200 to specific surface of  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . In our work we use caustic magnesite (PMK-87) with mass fraction of  $\text{MgO} - 87\%$ . Multiwall carbon nanotubes «Masterbatch CW2-45» (MCNT) by «Arkema» (France) are used as carbon nanostructures. The product is a granulated dispersed mixture of MCNT in the medium of carboxymethyl cellulose containing 45% of multiwall carbon nanotubes (Fig. 1, a, b). When mechanically mixed with water, «Masterbatch CW2-45» turn into sensitive dispersion with the inclusion of microparticles.

Standard samples-beams with the dimensions  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$  are produced to define the durability followed by mechanical tests, the microstructure is studied at electron microscope Phenom G2 pure. Complex software package HyperChem is applied to model the possible interactions during hydration in composite material and forecast the experiment.

To substantiate the selection of modifying additives, the hydration is modeled with software package «HyperChem 8.0». The application of this software allows modeling both separate molecules of a substance and their interaction in different composite materials, and, with high reliability, forecast the experiment results. Molecules of anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) and graphene plane (Fig. 2) are selected as initial components to model the hydration processes. The influence of additives on hydration is analyzed against the changes in wavelengths and valence angles in molecules.

Analysis of the results of modeling the interactions of magnesite molecule with water ( $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) demon-

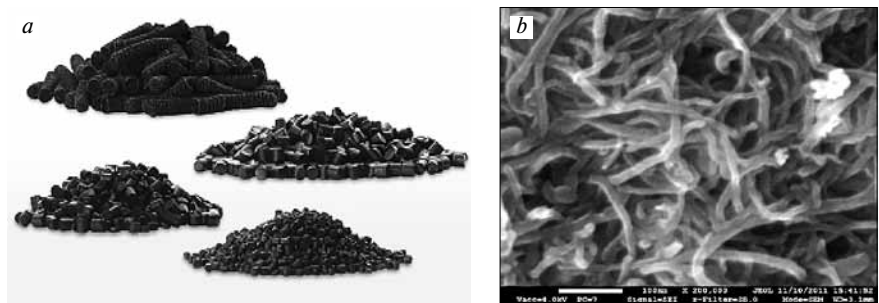


Рис. 1. Промышленные образцы углеродных нанотрубок с привитыми функциональными группами на основе карбоксиметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45: а – общий вид; б – при увеличении  $\times 200000$

Fig. 1. Industrial samples of carbon nanotubes with bonded functional groups based on carboxymethyl cellulose of Masterbatch CW 2-45 series: a – general view; b – at 200000-fold magnification

гидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) и графеновая плоскость (рис. 2). Анализ влияния добавок на гидратацию проводился по изменению длин связей и валентных углов в молекулах.

Анализ результатов моделирования взаимодействия молекулы магнезита с водой ( $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) показал, что длина связи  $\text{O}-\text{H}$  изменяется с 0,94 до 2,74Å, а при взаимодействии сульфата кальция с водой ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) – с 0,95 до 1,09Å. Кроме того, происходит структурная ориентация молекул воды вокруг молекулы магнезита, что сопровождается потерей симметрии (рис. 3). Это позволяет говорить о том, что добавка со значительным содержанием  $\text{MgO}$  (каустический магнезит) будет оказывать высокое поляризующее действие на молекулы воды при гидратации ангидритового вяжущего. Вместе с тем известно, что если наполнитель имеет высокую удельную поверхность, то вследствие «асимметрии строения поверхность дисперсной частицы образует слой адсорбированной воды, структурированной и поляризованной, с повышенной плотностью и пониженной диэлектрической проницаемостью» [11]. В таком слое будет происходить интенсивная кристаллизация растворенного вещества. При этом предполагается, что поляризация молекул воды приводит к упорядочению структуры кристаллогидратных новообразований с последующим повышением физико-механических свойств вяжущих матриц.

Анализ расчетов взаимодействия сульфата кальция с водой и магнезитом ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ ) показал (см. таблицу), что длина связи  $\text{O}-\text{H}$  меняется с 0,94 до 2,41. Это значительно больше, чем при взаимодействии ангидрита с водой (0,95 и 1,09), что подтверждает более высокие поляризующие свойства катиона  $\text{Mg}^{2+}$  на молекулы воды. Анализ расчетов графеновой плоскости с водой показал неизменность длин связей и валентных углов, что свидетельствует о гидрофобности графеновой плоскости, но выявлена ориентация молекул воды вокруг функционализированной графеновой плоскости. При взаимодействии молекулы ангидрита с магнезитом и графеновой плоскостью длина связи  $\text{O}-\text{H}$  увеличивается с 0,94 до 3,94, что гораздо больше, чем при взаимодействии ангидрита с магнезитом без графеновой плоскости (с 0,94 до 2,41). Кроме того, при использовании добавок изменяются валентные углы  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  в молеку-

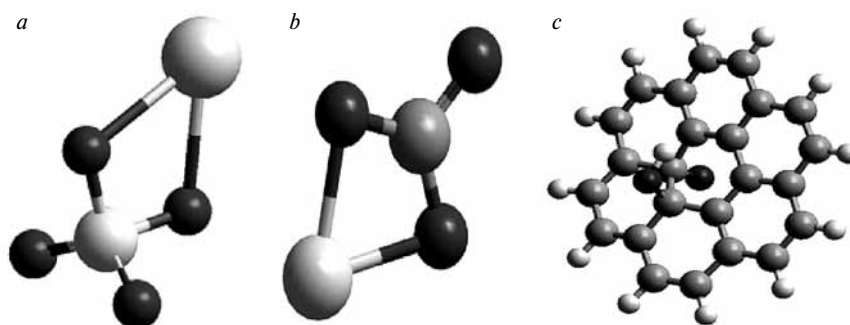


Рис. 2. Молекулы исходных компонентов для моделирования процесса гидратации: а –  $\text{CaSO}_4$ ; б –  $\text{MgCO}_3$ ; в – графеновая плоскость

Fig. 2. Molecules of initial components to model the hydration process: a –  $\text{CaSO}_4$ ; b –  $\text{MgCO}_3$ ; c – graphene plane

strated that the bond length of  $\text{O}-\text{H}$  changes from 0,94 up to 2,74Å, and during calcium phosphate interaction with water ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) – from 0,95 up to 1,09Å. Besides, the structural orientation of water molecules around magnesite molecule occurs followed by the symmetry loss (Fig. 3). This allows stating that the additive with considerable content of  $\text{MgO}$  (caustic magnesite) will make a high polarizing effect on water molecules during the hydration of anhydrite binder. At the same time, it is known that if the filler has a high specific surface, then, due to structure asymmetry the dispersed particle surface forms the layer of adsorbed water structured and polarized with increased density and decreased dielectric permeability [11]. Thus, the intensive crystallization of dissolved substance will take place in such layer. At the same time, it is assumed that polarization of water molecules results in structure regulation of crystalline hydrate new-formations followed by the improvement of physical-mechanical properties of binding matrixes.

The computation analysis of calcium sulfate interaction with water and magnesite ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ ) demonstrated (Table) that length of bond  $\text{O}-\text{H}$  changes from 0,94 up to 2,41, which is considerably more than during anhydrite interaction with water (0,95 and 1,09), and confirms higher polarizing properties of cation  $\text{Mg}^{2+}$  onto water molecules. The computation analysis of graphene plane interaction with water demonstrates that bond lengths and valence angles do not change, which proves hydrophobic nature of graphene plane, however, the orientation of water molecules around functionalized graphene plane is revealed. During the interaction of anhydrite molecule with magnesite and graphene plane the length of bond  $\text{O}-\text{H}$

Сравнительный анализ длин связи  $\text{O}-\text{H}$  и валентного угла  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  при различных видах взаимодействия  
Comparative analysis of length of bond  $\text{O}-\text{H}$  and valence angle  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  during different types of interaction

Вид взаимодействия Interaction type	Длина связей (Å) и валентный угол Bond length (Å) and valence angle	Данные расчета Computation data	
		До оптимизации Before optimization	После оптимизации After optimization
$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}-\text{H}$	0,94	2,74
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	93,38	70,62
	$\text{O}-\text{H}$	0,95	1,09
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	74,45	39,2
	$\text{O}-\text{H}$	0,94	2,41
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ + графеновая плоскость $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ + graphene plane	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	74,45	101,96
	$\text{O}-\text{H}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,94	3,94
	$\text{O}-\text{H}$	0,95	2,33

ле  $\text{CaSO}_4$ , что свидетельствует об участии добавок в протекании реакции (см. таблицу).

Известно [12], что углеродные наноструктуры оказывают более сильное влияние на изменение структуры минеральных матриц за счет явления самоорганизации, обусловленное наличием избыточной поверхностной энергии. Таким образом, можно предположить, что совместное использование ультрадисперсной добавки (каустического магнезита) и нанодисперсной добавки (углеродных нанотрубок) будет оказывать большее воздействие на изменение структуры ангидритовой матрицы по сравнению с отдельным использованием.

Для обоснования правильности сделанных выводов проводились физико-механические испытания ангидритового вяжущего, модифицированного ультрадисперсным каустическим магнезитом и углеродными наноструктурами.

Введение в состав ангидритовой композиции каустического магнезита в диапазоне от 0 до 3% приводит к монотонному увеличению предела прочности на сжатие до 100% (рис. 4). При дальнейшем увеличении добавки (более 3%) происходит постепенное снижение механических показателей. Данные результаты объясняются тем, что частицы магнезита играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых формируются кристаллы двухводного гипса. Кроме того, при малых концентрациях добавки (до 3%) происходит структурирование ангидритовой матрицы с формированием большего количества более плотных и прочных контактов между кристаллами. Известно [13], что взаимодействие граничных слоев отдельных дисперсных частиц приводит к формированию пленочной фазы матрицы между плотноупакованными частицами. Дальнейшее снижение прочности обусловлено нарастающей нехваткой вяжущего для покрытия всей поверхности введенной добавки.

Анализ результатов механических испытаний образцов с МУНТ в интервале от 0 до 0,005% показал, что увеличение предела прочности при сжатии составляет 35%, а предела прочности при изгибе – 70% (при оптимуме 0,001%). Меньший прирост прочности объясняется сложностью равномерного распределения небольшого количества нанотрубок (0,001%) по сравнению с магнезитом (3%).

При использовании комплексной добавки, состоящей из каустического магнезита и дисперсии МУНТ,

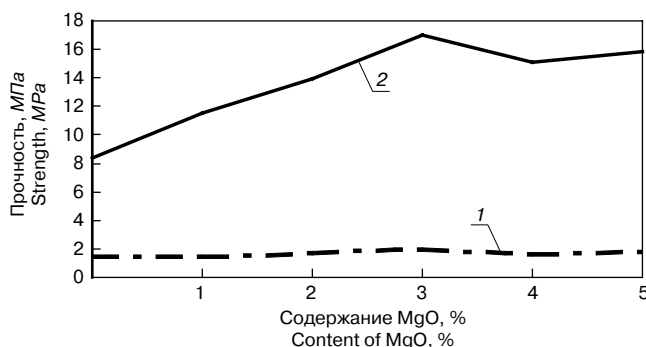


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритового вяжущего через 14 сут твердения от содержания каустического магнезита: 1 – прочность при изгибе; 2 – прочность при сжатии

Fig. 4. Dependence of anhydrite binder durability on caustic magnesite content after 14 days: 1 – bending strength; 2 – compression strength

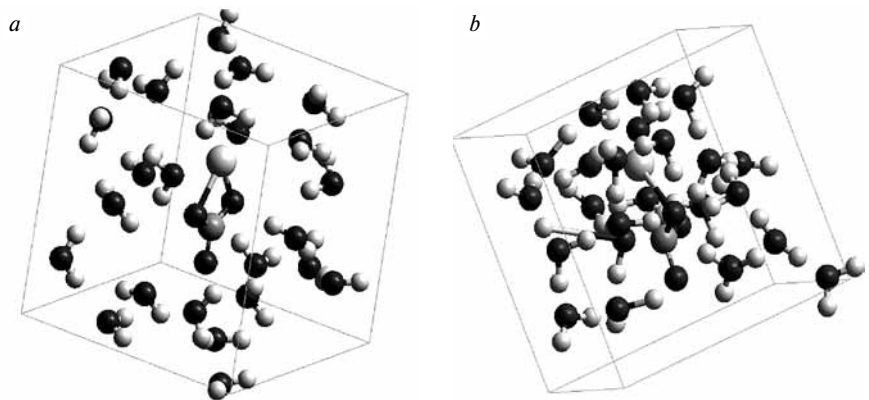


Рис. 3. Молекула магнезита в кубе воды до (а) и после (б) оптимизации

Fig. 3. Magnesite molecule in cubic meter of water before (a) and after (b) optimization

increases from 0,94 up to 3,94 that is much higher than during anhydrite interaction with magnesite without graphene plane (from 0,94 up to 2,41). Besides, when using additives valence angles O–Ca–O in molecule  $\text{CaSO}_4$  change, which proves the participation of additives in reaction (Table).

It is known [12] that carbon nanostructures have greater influence on the structure change of mineral matrixes due to self-organization phenomenon conditioned by the availability of excessive surface energy. Thus, it can be assumed that joint use of ultradispersed additive (caustic magnesite) and nanodispersed additive (carbon nanotubes) will greatly influence the structure change of anhydrite matrix in comparison with separate use.

Physical-mechanical tests of anhydrite binder modified by ultradispersed caustic magnesite and carbon nanostructures are carried out to substantiate the correctness of conclusions made.

The introduction of caustic magnesite into anhydrite composition in the range from 0 to 3% results in monotonous increase in ultimate compression strength up to 100% (Fig. 4). With further additive increase (over 3%) the mechanical characteristics are gradually decreasing. These results are explained by the fact that magnesite particles play the role of crystallization centers, on the surface of which crystals of calcium sulfate dihydrate are formed. Besides, at small additive concentrations (up to 3%) anhydrate matrix is structured with the formation of a large number of more compact and durable contacts between the crystals. It is known [13] that the interaction of boundary layers of separate dispersed particles leads to the formation of matrix film phase

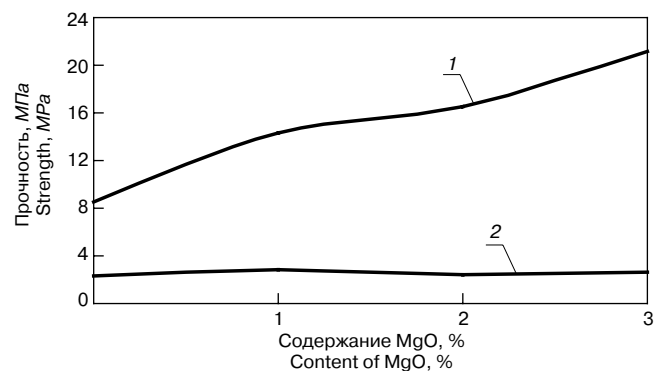


Рис. 5. Зависимость прочности ангидритового вяжущего через 14 сут твердения от содержания каустического магнезита и МУНТ(0,001%): 1 – прочность при сжатии; 2 – прочность при изгибе

Fig. 5. Dependence of anhydrite binder durability on caustic magnesite and MCNT (0,001% ) content after 14 days: 1 – compression strength; 2 – bending strength

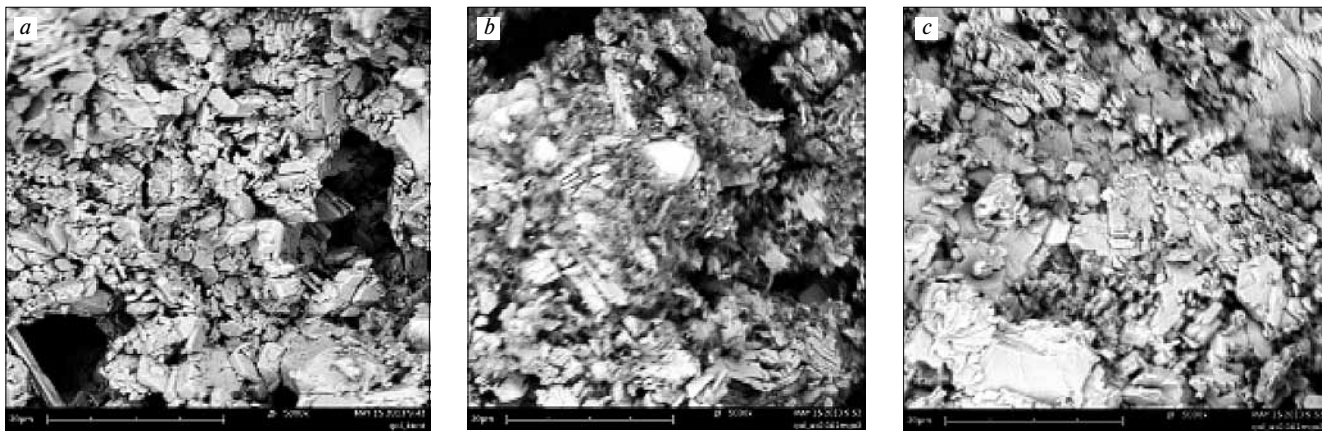


Рис. 6. Микроструктура ангидритовой матрицы: а – без добавок; б – с каустическим магнезитом – 3%; с – с каустическим магнезитом и МУНТ ( $\times 5000$ )

Fig. 6. Anhydrite matrix microstructure: a – without additives; b – with caustic magnesite – 3%; c – with caustic magnesite and MCNT ( $\times 5000$ )

достигается прирост прочности при сжатии ангидритового вяжущего до 150% при оптимальном содержании магнезита 3% и 0,001% МУНТ (рис. 5). Таким образом, при совместном использовании каустического магнезита и углеродных нанотрубок достигаются лучшие результаты, чем при раздельном использовании добавок, вероятно, за счет проявления синергетического эффекта.

Анализ ИК-спектров без добавок и с добавками показал, что наибольшие изменения отмечаются в образце с углеродными нанотрубками (рис. 6). В интервале  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  отмечается существенный сдвиг частот, соответствующих деформационным колебаниям SO, по сравнению с контрольным составом (например, 1159,22 и 1109,07 – для контрольного; 1178,51; 1087,85 – для образца с МУНТ). Кроме того, изменяется частота колебаний в интервале  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным колебаниям воды (1622,13 и 1620,21 для контрольного и с нанотрубками соответственно), и значительно увеличивается интенсивность полос валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в области частот  $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  в сравнении с другими. Это позволяет говорить о том, что в структуре образца с нанотрубками существенно меняется структура кристаллогидратов сульфатов кальция. В образце, содержащем ультрадисперсный магнезит, также отмечаются изменения в структуре сульфата кальция и интенсивности полос, но в меньшей степени, чем с нанотрубками.

Микроструктурный анализ бездобавочного образца показал (рис. 6, а), что в образце формируется рыхлая структура со значительной пористостью, которая предопределяет низкие механические характеристики. При введении магнезита формируется более плотная структура (рис. 6, б) за счет того, что частицы магнезита как центры кристаллизации способствуют большему преобразованию ангидрита в гипс, а также за счет структурирования ангидритовой матрицы, что подтверждается результатами ИК-анализа. При использовании комплексной добавки формируется гораздо более плотная структура с меньшей пористостью (рис. 6, с).

Сопоставление результатов механических испытаний, ИК-анализа, электронной микроскопии подтверждает предположение, что частицы магнезита выступают как центры кристаллизации и способствуют структурированию ангидритовой матрицы, что вызвано более высокими поляризуемыми свойствами на молекулы воды. По результатам ИК-анализа МУНТ оказывают гораздо более сильное воздействие на изменение структуры кристаллов двуводного гипса по сравнению с каустическим магнезитом. Меньший

between densely-packed particles. Further durability decrease is conditioned by binder shortage to cover all the surface of the additive introduced.

The analysis of results of mechanical tests of samples with MCNT in the range from 0 up to 0,005% demonstrated that the increase in ultimate compression strength is 35%, and ultimate bending strength – 70% with the optimum of 0,001%. Less durability growth is explained by the complexity of homogeneous distribution of a small number of nanotubes (0,001%) in comparison with magnesite (3%).

When using complex additive consisting of caustic magnesite and MCNT dispersion, the growth of anhydrite binder compression strength up to 150% is observed with optimal magnesite content of 3% and 0,001% of MCNT (Fig. 5). Thus, apparently, due to synergetic effect, better results are achieved with joint application of caustic magnesite and carbon nanotubes than with separate application of additives.

IR-spectral analysis without and with additives demonstrated that the most changes are observed in the sample with carbon nanotubes. The significant frequency shift corresponding to deformation oscillations of SO in comparison with the reference composition (e. g. 1159,22 and 1109,07 – for reference; 1178,51; 1087,85 – for the sample with MCNT) is observed in the range  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Besides, the oscillation frequency is observed in the range  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  corresponding to deformation oscillations of water (1622,13 and 1620,21 for the reference one and one with nanotubes, respectively) and the intensity of bands of valence oscillations of  $\text{H}_2\text{O}$  in the frequency range в области частот  $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  considerably increases in comparison with other samples. This allows stating that the structure of crystalline hydrates of calcium sulfates considerably changes in the structure of the sample with nanotubes in comparison with other samples. Changes in the structure of calcium sulfate and band intensity are also observed in the sample with ultra-dispersed magnesite, but to a lesser degree than in the one with nanotubes.

Microstructural analysis of the sample without additives demonstrated (Fig. 6, а) that loose structure with considerable porosity, which predefines low mechanical characteristic is formed in the sample. When magnesite is introduced, the denser structure is formed (Fig. 6, б) due to the fact that magnesite particles as crystallization centers contribute to greater transformation of anhydrite into gypsum and due to anhydrite matrix structuring, which is confirmed by IR-analysis results. When the complex additive is used, much denser structure with lower porosity is formed (Fig. 6, с).

Comparison of the results of mechanical tests, IR-analysis, electron microscopy confirms the assumption that



прирост механических показателей (прочность при сжатии до 30%) связан со сложностью распределения небольшого количества нанотрубок в объеме ангидридной матрицы.

При совместном использовании добавок формируется более плотная и прочная структура, что обеспечивает повышение прочностных характеристик до 150% по сравнению с контрольным составом при оптимальных концентрациях МУНТ – 0,001% и магнезита – 3%. Ультра- и нанодисперсные частицы вызывают возникновение внутреннего поля, что приводит к упорядочению структуры ангидридной матрицы в граничном слое с частицами наполнителя. Вероятно, значительное повышение прочности объясняется не только действием добавок как центров кристаллизации и структурированием матрицы, но и тем, что ультра- и наночастицы способствуют заполнению пор различной величины и формированию высокоплотной структуры.

#### Выводы

Таким образом, анализ результатов механических испытаний, ИК-спектров и снимков микроструктуры ангидридного вяжущего подтвердил результаты квантово-химического моделирования процесса гидратации, возможность использования в качестве модифицирующей добавки каустического магнезита, а также эффективность использования комплекса добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок для формирования плотной и прочной структуры. При оптимальных концентрациях углеродных нанотрубок – 0,001% и магнезита – 3% достигается повышение механических показателей. Для достижения наилучших результатов необходимо решить проблему равномерности распределения углеродных нанотрубок в объеме ангидридной матрицы.

Использование комплекса добавок в композиционных материалах дает возможность направленного регулирования структуры минеральных матриц за счет самопроизвольно протекающих процессов самоорганизации. Для направленного воздействия на структуру минеральных матриц и достижения заданных свойств необходимо использовать различные по типу действия модификаторы, включая активные минеральные добавки и углеродные наноструктуры.

#### Список литературы

1. Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A. Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physico-mechanical properties of cement paste // *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1013–1021.
2. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 12–20.
3. Siddique R., Mehta A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars // *Construction and Building Materials*. 2014. No. 50, pp. 116–129.
4. Setina J., Gabrene A., Juhneva I. Effect of pozzolanic additives on structure and chemical durability of concrete // *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1005–1012.
5. 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.
6. Трунилова Д.С., Гаркави М.С., Шленкина С.С. Особенности твердения ангидрита в присутствии извести и асбеста // *Вестник ЮУрГУ*. 2010. № 15. С. 54–55.

magnesite particles act as crystallization centers and contribute to anhydrite matrix structuring that is caused by higher polarization properties onto water molecules. Based on the results of IR-analysis MCNT make much stronger effect on changes in the structure of calcium sulfate dihydrate crystals in comparison with caustic magnesite. The less growth of mechanical characteristics (compression strength up to 30%) is connected with the complexity of distribution of a small number of nanostructures in anhydrite matrix volume.

With joint application of additives the more compact and durable structure is formed providing the increase in mechanical characteristics up to 150% in comparison with the reference composition with optimal concentrations of MCNT – 0,001% and magnesite – 3%. Ultra- and nanodispersed particles lead to the formation of internal field, which results in the regulation of anhydrite matrix structure in the boundary layer with filler particles. Apparently, the considerable durability improvement is explained not only by the action of additives as crystallization centers and matrix structuring, but also by the fact that ultra- and nanoparticles contribute to filling pores of various sizes and forming highly dense structure.

#### Summary

Thus, the analysis of results of mechanical tests, IR-spectra and patterns of anhydrite binder microstructure confirmed the results of quantum-chemical modeling of hydration process on the possibility of applying caustic magnesite as a modifying additive, as well as the efficiency of using the complex of additives based on magnesite and carbon nanotubes to form a dense and durable structure. The increase in mechanical characteristics up to 150% in comparison with the reference composition is reached with optimal concentrations of MCNT – 0,001% and magnesite – 3%. To achieve the best results, it is necessary to solve the problem of homogeneous distribution of carbon nanotubes in anhydrite matrix volume.

The use of additive complex in composite materials gives the possibility of directed regulation of mineral matrix structure due to spontaneous self-organization processes. For directed action onto the structure of mineral matrixes and achievement of intended properties it is necessary to apply modifiers different by effect type, including active mineral additives and carbon nanostructures.

#### References

1. Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A. Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physico-mechanical properties of cement paste. *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1013–1021.
2. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zykhova E.S. Structure formation in organic-inorganic binders modified by concentrates of multiwall carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 12–20. (In Russian).
3. Siddique R., Mehta A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2014. No. 50, pp. 116–129.
4. Setina J., Gabrene A., Juhneva I. Effect of pozzolanic additives on structure and chemical durability of concrete. *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1005–1012.
5. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Structure formation and properties of constructional high-duty light concretes with the application of nanomodifier BisNanoActivus. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 33–37. (In Russian).
6. Trunilova D.S., Garkavi M.S., Shlenkina S.S. Features of anhydrite hardening in the presence of lime and asbestos. *Vestnik of SUSU*. 2010. No. 15, pp. 54–55. (In Russian).



7. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 9–13.
8. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Ангидритовые композиции, модифицированные ультрадисперсной добавкой на основе MgO // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 17–24.
9. Изряднова О.В., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Фишер Х.-Б., Сеньков С.А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 25–28.
10. Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21, pp. 539–545.
11. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1974. 160 с.
12. Chen S.J., Collins F.G., Macleod A.J.N., Pan Z., Duan W.H., Wang C.M. Carbon nanotube–cement composites: A retrospect // *Civil&Structural Engineering*. 2011. Vol. 4. No. 4, pp. 254–265.
13. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. М.: ЦКТ, 1999. 252 с.
7. Stroková V.V., Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V., Voitovich E.V. Features of phase-formation in composite nanostructured gypsum binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 9–13. (In Russian).
8. Tokarev Yu.V., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Anhydrite compositions modified by ultradispersed additive based on MgO. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 17–24. (In Russian).
9. Izryadnova O.V., Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Fischer H.-B., Senkov S.A. Change in the morphology of crystalline hydrates when introducing ultra- and nanodispersed structure modifiers into gypsum-cement-pozzolanic binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 25–28. (In Russian).
10. Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21, pp. 539–545.
11. Sychev M.M. Neorganicheskie klei [Inorganic glues]. Leningrad: Khimiya. 1974. 160 p.
12. Chen S.J., Collins F.G., Macleod A.J.N., Pan Z., Duan W.H., Wang C.M. Carbon nanotube–cement composites: A retrospect. *Civil&Structural Engineering*. 2011. Vol. 4. No. 4, pp. 254–265.
13. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Avdeev R.I., Solomatov V.I. Sinergetika dispersno-napolnennykh kompozitov [Synergetics of disperse-filled composites]. Moscow: TSKT. 1999. 252 p.

**28–30 апреля**

г. Барнаул,  
Дворец зрелищ и спорта, уличная площадка

20-я Межрегиональная  
специализированная выставка

# Строительство Благоустройство Интерьер'2015

Одно из главных специализированных  
событий в СФО для строительной индустрии,  
сферы ЖКХ и других смежных рынков.

Организаторы выставки:  
– ЗАО «Алтайская ярмарка»;  
– ООО «Современные выставочные технологии».

+7 (3852) 65-88-44, altfair@altfair.ru

[www.stroyka.altfair.ru](http://www.stroyka.altfair.ru)