

УДК 691

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.050722.25.858

НАНОМОДИФІКАЦІЯ СИСТЕМИ CaO–SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>OДЕРЕВ'ЯНКО В. М.<sup>1</sup>, докт. техн. наук, проф.,КОНДРАТЬЄВА Н. В.<sup>2</sup>, канд. техн. наук, доц.,ГРИШКО Г. М.<sup>3\*</sup>, канд. техн. наук, доц.

<sup>1</sup> Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Чернишевського 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: [viktorderevianko2017@gmail.com](mailto:viktorderevianko2017@gmail.com), ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

<sup>2</sup> Кафедра хімічної технології в'язучих матеріалів, Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-05-66, e-mail: [nataliyavk@yahoo.com](mailto:nataliyavk@yahoo.com)

<sup>3\*</sup> Кафедра цивільної інженерії, технологій будівництва і захисту довкілля, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, e-mail: [hryshko.h.m@dsau.dp.ua](mailto:hryshko.h.m@dsau.dp.ua), ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

**Анотація. Постановка проблеми.** Процес структуроутворення в загальному вигляді залежить від початкового складу в'язучих речовин і добавок, які впливають на процес гідратації. Аналіз технічної літератури показує, що у виготовленні мінеральних в'язучих речовин перевага віддається створенню композиційних в'язучих та використанню різних добавок і факторів впливу на процес гідратації. Особливу зацікавленість становлять нанодобавки. **Мета статті** – визначення впливу поверхнево-активних речовин (ПАР) та нанодобавок на процес гідратації і структуроутворення гіпсових в'язучих речовин. **Висновки.** У результаті досліджень направлено регулювання властивостей гіпсових в'язучих установлено, що питома поверхня різних анізотропних поверхонь регулює форму кристалів, а також кінетику їх утворення та зростання. З'ясовано, що процес гідратації та утворення гіпсових в'язучих можна регулювати за допомогою розмірів питомої поверхні, параметрів нанодобавок, а також через зміну концентрації в розчині. Експериментально та теоретично встановлено та доведено вплив мікро- та нанодобавок на зміну поверхневої енергії системи, а також на введення пластифікатора та зміну часу розчинення в перенасиченому стані (що збільшує кількість ядерних центрів кристалізації).

**Ключові слова:** наномодифікування; гіпсові в'язучі; вуглецеві нанотрубки; гідратація; наносистема; затверділа структура

NANOMODIFICATION OF THE SYSTEM CaO–SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>ODEREVIANKO V.M.<sup>1</sup>, Dr. Sc. (Tech.), Prof.,KONDRATIEVA N.V.<sup>2</sup>, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,HRYSHKO H.M.<sup>3\*</sup>, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.

<sup>1</sup> Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Chernyshevskoho Str., Dnipro, 49600, Ukraine, tel. + 38 (0562) 47-16-22, e-mail: [viktorderevianko2017@gmail.com](mailto:viktorderevianko2017@gmail.com), ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering and Binding Materials, Ukrainian State University of Chemistry and Chemical Technology, 8, Naharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. + 38(0562) 47-05-66, e-mail: [nataliyavk@yahoo.com](mailto:nataliyavk@yahoo.com)

<sup>3\*</sup> Department of Civil Engineering, Construction Technologies and Environmental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhii Efremov Str., Dnipro, 49600, Ukraine, e-mail: [hryshko.h.m@dsau.dp.ua](mailto:hryshko.h.m@dsau.dp.ua), ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

**Abstract. Problem statement.** The process of structure formation generally depends on the initial composition of binders and additives affecting the hydration process. Analysis of the technical literature shows that in the manufacture of mineral binders, preference is given to the creation of composite binders and the use of various additives and factors influencing the hydration process. Particular interest are nanoadditives. **Purpose of research.** Determination of surfactants and nanoadditives influence on the process of hydration and structure formation for gypsum binders. **Conclusions.** Investigations on the directional regulation of the gypsum binders' properties have shown that the specific surface area of various anisotropic surfaces regulates the shape of the crystals as well as their formation and growth kinetics. It was found that the process of gypsum binders hydration and formation can be regulated using the specific surface dimensions, the nanoadditives parameters, as well as by changing the concentration in the solution. The influence of micro- and nanoadditives on the change of the system surface energy, as well as on introduction of

plasticizer and change of time solution is in the supersaturated state (which increases the number of nuclear centers of crystallization) was experimentally and theoretically determined and proved.

**Keywords:** *nanomodifying; gypsum binders; carbon nanotubes; hydration; nanosystem; solidified (hardened) structure*

## Вступ

Перевага використання гіпсових в'язучих речовин полягає в тому, що їх виробництво найменш енерговитратне, а структура однофазна, що значно спрощує технологію виготовлення виробів. Ці переваги спонукають дослідників повертатись до спроб одержання гіпсової структури із властивостями, які задовольняють вимогам до виготовлення сучасних виробів.

Серед актуальних напрямків наукових досліджень є процеси гідратації гіпсових в'язучих речовин за присутності різних добавок. Значний інтерес викликає використання нанотехнологій у модифікації структури гіпсових в'язучих речовин.

## Постановка проблеми

Твердіння гіпсових в'язучих відбувається в декілька етапів [1–3], які накладаються один на другий і продовжуються до повного переходу напівводного гіпсу у двоводний. Подальше підвищення міцності відбувається за рахунок видалення вологи (сушіння). При цьому із водного розчину виділяється двоводний гіпс і зміцнюються контакти між кристалічними зростками.

Підраховано [4], розмір гідратних частинок, що утворились через розчин, складає 2,5 нм. Якщо ж частинка зароджується на поверхні твердої фази, її рівноважний діаметр значно менший і складає 1,25 нм.

Особливість формування центрів кристалізації гідрату  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полягає в тому, що процес відбувається в умовах, коли ступінь пересичення розчину швидко змінюється [5]. І якщо на початку він досягає значної величини, то в кінці наближається до одиниці. За високого ступеня пересичення ріст кристалів відбувається в кінетичній області, оскільки

утворюються двовимірні зародки (за Фольмером).

У міру зменшення ступеня пересичення утворення двовимірних зародків стає енергетично не вигідним. І швидкість росту кристалів залежить від дифузії розчиненої речовини.

Розвиток структури тверднення під час кристалізації двоводного гіпсу відбувається також у декілька етапів. На першому формується каркас кристалізаційної структури і виникають контакти росту між кристалами нової фази. На другому – ріст кристалів. І третій етап – заповнення об'ємів і виникнення напружень [6]. Процес гідратації завершується формуванням структури з відповідними властивостями.

Процес структуроутворення в загальному вигляді залежить від початкового складу в'язучих речовин [7; 8] і добавок, які пливають на процес гідратації. Аналіз технічної літератури показує [7; 8], що у виготовленні мінеральних в'язучих речовин перевага віддається створенню композиційних в'язучих, тоді як у другій частині – використанню різних добавок і факторів впливу на процес гідратації. Особливу зацікавленість становлять нанодобавки [9; 10].

**Мета досліджень** – визначення впливу поверхнево-активних речовин (ПАР) та нанодобавок на процес гідратації і структуроутворення гіпсових в'язучих речовин.

Відповідно до мети програма досліджень передбачає визначення структури гіпсового в'язучого, сформованої за мінімального впливу інших факторів. Для цього застосовано методику зустрічного вирощування кристалів на основі розчинів  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Друга частина досліджень включає зустрічне вирощування кристалів гіпсу за присутності поверхнево-активних речовин та нанодобавок із метою дослідити вплив

ПАР і нанодобавок на структуру і властивості гідратованого в'язучого.

### Результати досліджень

Досліджуючи форму кристалів, утворених розчином  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ , можна відмітити, що кожний кристал має вигляд тонких ниток, які формують просторову структуру

(рис. 1), котра складається із трьох шарів: нижній відносно щільний, середній у вигляді вертикальних кристалів із максимальною висотою 25...30 мм. Ймовірно процес формоутворення залежить від концентрації початкових компонентів і відбувається в три стадії; швидкість яких впливає на сформовану структуру.



Рис. 1. Вирощування кристалів гіпсу методом зустрічної дифузії



Рис. 2. Мікрофотографії кристалів, одержаних методом зустрічного вирощування на основі  $\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

Дуже добре видно, що ріст кристалів відбувається по гранях (010) з енергією 240 мДж/м<sup>2</sup>.

Згідно з планом експерименту для порівняння впливу ПАР вирощували кристали за присутності додатків Sika Visco Grete, Glenium ACE 430, Master Air 81 AIR, X-SEED 100.

Кристали, вирощені в середовищі з пластифікатором Sika, мають стовпчасту гексагональну структуру. Довжина кристалів 0,7 до 1,5 см, товщина 1...1,5 мм (рис. 3). На мікрофотографіях спостерігається заростання пустот між шарами, а також видно, що ріст кристалів починається з однієї точки. Це, ймовірно пов'язано зі зміною поверхневого натягу.

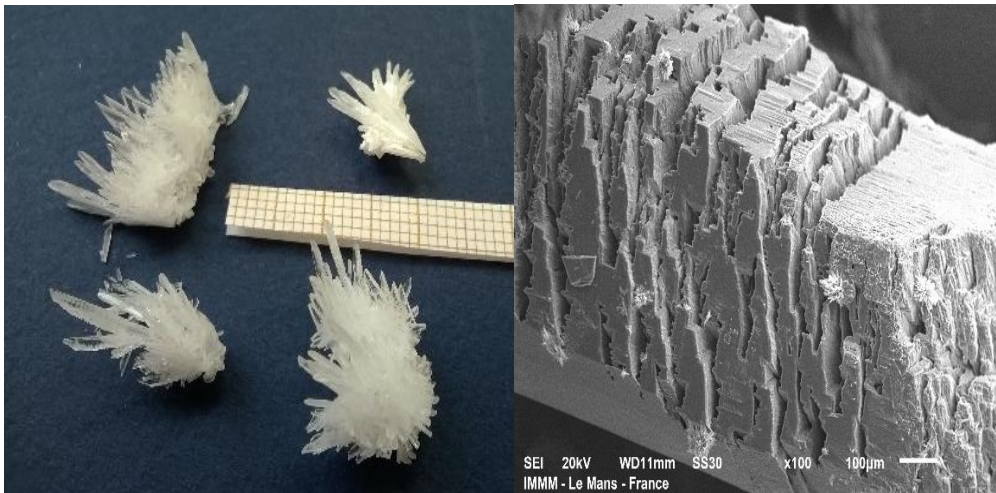


Рис. 3. Мікрофотографії кристалів, вирощених у середовищі з пластифікатором Sika

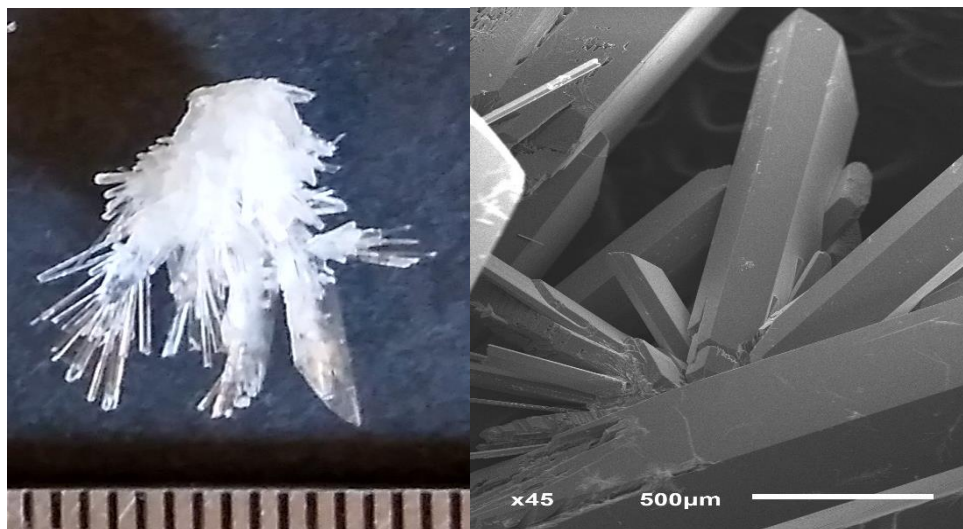


Рис. 4. Мікрофотографії кристалів, вирощених у середовищі з пластифікатором ACE 430

Довжина кристалів, вирощених у середовищі з додаванням пластифікатора ACE 430, від 5 до 10 мм, форма стовпчаста, гексагональна. Внутрішня структура щільна. Багато кристалів мають вигляд ластівчиного хвоста (рис. 4).

У середовищі Seed структура стовпчаста гексагональна, довжина 5...6 см, ширина 0,5...0,8 мм, товщина 0,1...0,2 мм. Усі шари мають гексагональну форму і ростуть по ширині і довжині кристалів.

Дослідження показали, що введення пластифікаторів збільшує довжину кристалів майже вп'ятеро. Найкращі результати спостерігаються у разі використання пластифікаторів Sika і ACE 430.

У процесі дослідження на форму кристалів впливає також відношення

добавок по масі до початкових компонентів [11]. Рентгеноструктурний аналіз одержаних кристалів  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показав, що молекули добавок не вступають у хімічну взаємодію. Це підтверджують дослідження [11].

Інтенсивність процесу гідратації в'язучого впливає на форму та розміри кристалів двоводного сульфату кальцію і залежить від поверхневої енергії грані (рис. 2–4). Так без добавок розвиток іде по грані (010) з поверхневою енергією  $240 \pm 80 \text{ мДж/м}^2$  (рис. 2).

Механізм гідратації за використання добавок змінюється за рахунок уповільнення зміни концентрації розчину і поверхневої енергії. На це вказують і термодинамічні криві у праці [11].

Якщо порівняти структури сформованих двоводних сульфатів кальцію за присутності та без добавок, видно, що вони мають голчасту або стовпчасту структуру з різною довжиною і товщиною кристалів, але за рахунок зміни поверхневої енергії відрізняються щільністю упаковки.



а



б

Рис. 5. Фотографії кристалів, вирощених у середовищі з пластифікатором 0,25 ml Sika + 0,2 taurit (а); 0,25 ml Sika + 0,1 taurit (б)

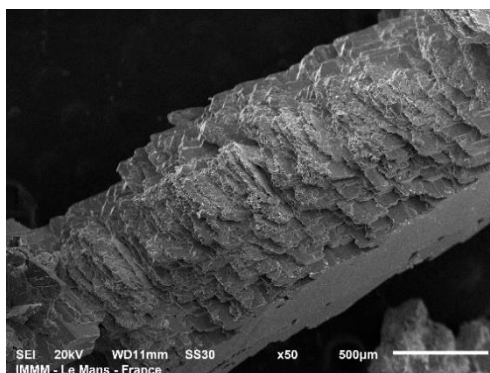


Рис. 6. Мікрофотографії кристалів, вирощених у середовищі 0,25 ml Sika + 0,2 taurit

Аналіз мікроструктури показує, що шари розміщуються хаотично, але видно загальний напрямок росту. Дуже добре видно пластини росту, які мають порядок і заповнені пустоти.

Дослідження електричної провідності гідратуючих розчинів показало істотні відмінності. На кривій зміни електропровідності можна виділити три основні ділянки. Після досягнення однорідності системи та розподілу частинок напівводного гіпсу в розчині досягається максимальне значення, яке потім залишається практично не визначеним протягом деякого періоду. У цей період відбувається розчинення напівводного гіпсу.

Кристали, вирощені за присутності пластифікатора Sika і нанодобавки тауриту, мають довжину 10...15 мм і діаметр до 2 мм (рис. 5). Основна форма дендроподібна. Вміст добавки тауриту впливає на розміри: у разі зменшення вмісту тауриту в розчині кристали виходять дещо тоншими та мають меншу довжину.

Після стабільного періоду починається зниження електричної провідності, яке, ймовірно пов'язане з утворенням двоводного гіпсу.

Третій період демонструє практично стабільне значення електричної провідності, пов'язаний із закінченням процесу гідратації та утворенням двоводного гіпсу.

Отримані криві демонструють, що додавання пластифікатора подовжує перший і другий періоди, при цьому зниження електропровідності у другому періоді повільне. Тобто створюються умови для повної гідратації.

Структура вирощених кристалів двоводного сульфату кальцію за

присутності ПАР і нанодобавок більш щільна, що і впливає на міцність. За введення тауриту, що містить наночастинки, міцність

гіпсових зразків підвищується в 1,5 раза [10; 11].

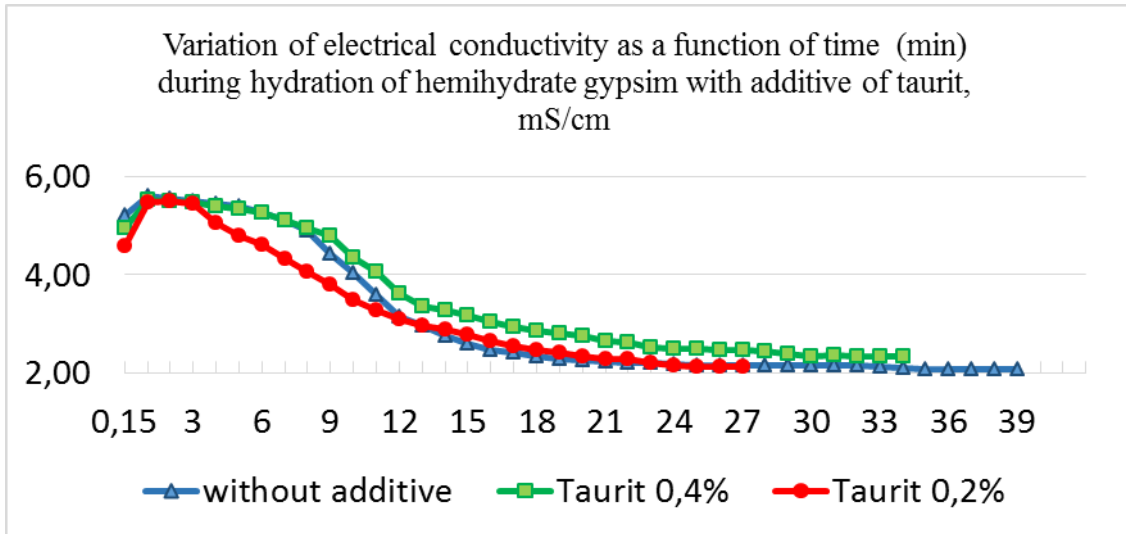


Рис. 7. Вплив добавок тауриту на електропровідність у процесі гідратації гіпсу

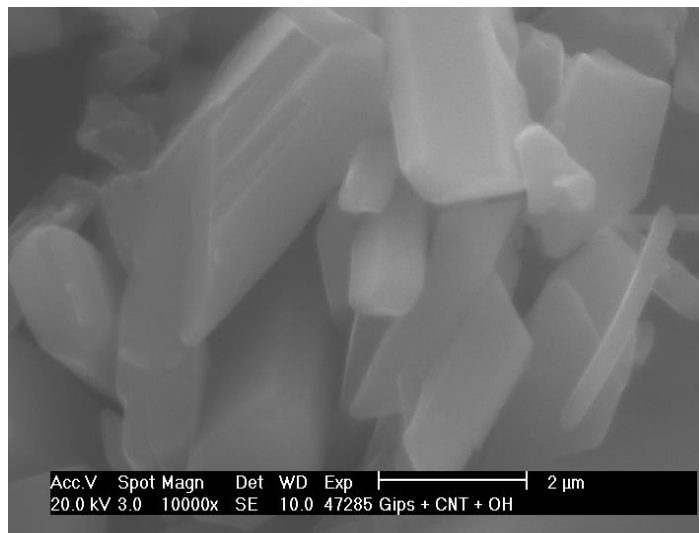


Рис. 8. Гіпс, модифікований ВНТ

У результаті досліджень встановлено, що вплив на структуру здійснюють такі фактори: постійна зміна концентрації розчину, як наслідок зміна швидкості кристалоутворення, форма і розміри кристалів, вид і концентрація ПАР і нанодобавок. За початкової концентрації  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , що складає 2 : 1, формується просторова структура, і швидкість росту по гранях (010) і (111) значно відрізняється.

Зменшення концентрації 1 : 1 спричиняє ріст кристалів по грані (010) з енергією  $240 \pm 6$  мДж/м<sup>2</sup> і тоді ми бачимо формування кристалів ниткоподібної форми.

Уведення в систему гідратації ПАР збільшує товщину більш щільного шару і кристалів більших розмірів. Це свідчить, що ПАР змінює поверхневу енергію і відповідно змінюється ріст кристалів.

Додавання вуглецевих нанотрубок утворює компакту структуру (рис. 8). Можна зробити припущення, що на першому етапі порушується рівновага систем. Оскільки кристали двогідрату зв'язані слабкими вандерваальсовими силами молекулярного щеплення,  $\text{Ca}^{2+}$  притягується до ВНТ (вуглецеві нанотрубки), (тому що вони мають підвищені адгезійні властивості).

У подальшому виникає згущення, утворюється  $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; після закінчення гідратації відбувається перекристалізація первинного гіпсу.  $\text{Ca}^{2+}$ , стягнутий на ВНТ, підтягує  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . У цей період ВНТ за рахунок ковалентних зв'язків обростає кристалами гіпсу.

Спостерігається кристалізація гіпсу по поверхні ВНТ. За рахунок щільного прилягання іонів  $\text{Ca}^{2+}$  до ВНТ (судячи з енергії взаємодії) відбувається щільне зростання кристалів.

### Висновки

Уведення ВНТ дозволяє формувати протяжну мікрокристалічну структуру із щільним присіднанням кристалів гіпсу до поверхні ВНТ. «Утворення масиву» підвищує міцність, водостійкість (за рахунок зменшення пористості).

Поблизу поверхонь ВНТ розчин кальцію буде пересиченим, а зі збільшенням відстані концентрація кальцію буде найменшою, таким чином ВНТ можуть впливати на швидкість.

Крім того, якщо пересичений розчин кристалізується швидше недонасичений, ВНТ можуть виступати в ролі центрів кристалізації. Тоді ріст кристалів буде від ВНТ, їх структура визначатиметься структурою кристалів поблизу ВНТ. Якщо структура поблизу буде більш щільною, тоді твердість в'язучого буде більшою.

На підставі цього можна допустити, якщо ріст кристалів ітиме від ВНТ,

внаслідок цього може виникати протягнена стовпчаста структура. Ще одна важлива властивість вуглецевих нанотрубок визначає можливість їх використання в нових технологіях, пов'язане з їх високою поверхневою енергією. Оскільки ВНТ – це поверхнева структура, вся її маса міститься в поверхні її шарів. Тому ВНТ мають аномально високу питому поверхню (до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ), що, у свою чергу, визначає особливості їх електрохімічних, сорбційних характеристик.

Ще один перспективний напрям досліджень – використання сорбційних властивостей ВНТ, засноване на встановленій експериментальній залежності електронних характеристик нанотрубок від сорту та кількості молекул, сорбованих на її поверхні.

Підвищення міцнісних характеристик матеріалу в результаті введення до нього ВНТ може бути досягнуте у випадку, якщо поверхня нанотрубки пов'язана з молекулами матриці хімічною взаємодією, характеристична енергія якої в десятки разів перевищує відповідальне значення енергії вандерваальсової взаємодії. Тим самим проблема підвищення міцнісних властивостей композиційних матеріалів шляхом додавання ВНТ зводиться до хімічної проблеми поєднання поверхні ВНТ з молекулами матриці з метою забезпечення максимально ефективної хімічної взаємодії між ними. Цього можна досягти за рахунок функціоналізації поверхні ВНТ.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sanytsky M. A., Fischer H.-B., Soltysik R. A., Korolko S. W. Internationale Baustofftagung "Tbausil". *Tagungsband*. 2003. № 1. P. 0211.
2. Кононюк А. С. Узагальнена теорія моделювання. Кн. 1. Ч. 1. Київ : Освіта України, 2012. 602 с.
3. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б., Кочевих М. О., Хасан Є. Г., Константиновський Б. Я., Ракша В. О. Будівельне матеріалознавство : підруч. за ред. П. В. Кривенко. Київ : Ліра-К, 2015. 624 с.
4. Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Матеріалознавство для архітекторів та дизайнерів : навч. посіб. Київ : Вид-во Ліра-К, 2019. 424 с.
5. Heijnen W. M. M., Hartman P. *Journal of Crystal Growth*. 1991. Vol. 108. P. 290.
6. Петрунін С. І., Закревська Л. В., Ваганова В. Є. *Стародубівські читання. Будівництво, матеріалознавство та інженерія : XXII міжнар. наук.-техн. конф. (19–21 квітня 2012 р., м. Дніпро)*. 2012. Вип. 64. С. 74
7. Derevianko V., Kondratieva N., Sanitskiy N., Hryshko H. *Journal of Engineering Science*. 2018. Vol. XXV, № 3. P. 74. URL: <http://doi.org/10.5281/zenodo.2557324>
8. Derevianko Victor, Kondratieva Natalia, Hryshko Hanna. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 6, № 1. P. 92. URL: <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P92-100>

9. Kondofesky-Mintova L., Plank J. *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings Tenth International Conference* (October 2012, Prague, Czech Republic). P. 423.
10. Саницький М. А., Кондратьєва Н. В. *Сучасні тенденції розвитку та виробництва силікатних матеріалів*: III Всеукр. наук.-техн. конф. (5–8 вересня 2016 р., м. Львів). С. 93.
11. Фізика і хімія поверхності. Кн. 1. За ред. М. Т. Каргеля та В. В. Лобанова. Київ : Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйко НАН України – Інтерсервіс, 2015. 1085 с.

## REFERENCES

1. Sanytsky M.A., Fischer H.-B., Soltysik R.A. and Korolko S.W. Internationale Baustofftagung „Ibausil“. Tagungsband, vol. 1, 2003, p. 0211.
2. Kononiuk A.Ye. *Obobshchyonnaya Teorija Modelirovaniya. Nachala* [Generalized Modelling Theory. Principles]. Book 1, part 1. Kyiv : Osvita Ukrainy Publ., 2012, 602 p. (in Ukrainian).
3. Kryvenko P.V., Pushkariova K.K., Baranovskyi V.B., Kochevyh M.O., Hasan Ye.G., Konstantynivskyi B.Ya. and Raksha V.O. *Budivel'ne Materialoznavstvo : pidruchnik* [Materials Science in Construction : textbook]. Ed. by P.V. Kryvenko. Kyiv : Lira-K Publ., 2015, 624 p. (in Ukrainian).
4. Pushkariova K.K. and Kochevykh M.O. *Materialoznavstvo dlya Arhitektoriv ta Dizayneriv : navchal'nyy posibnyk* [Materials Science for Architects and Designers : textbook]. Kyiv : Lira-K Publ., 2018, 424 p. (in Ukrainian).
5. Heijnen W.M.M. and Hartman P. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 108, p. 290, 1991.
6. Petrunin S.I., Zakrevska L.V. and Vaganov V.Ye. *Starodubivski chytannya. Budivnytstvo, materialoznavstvo ta inzheneriya : XXII mizhnar. nauk.-tekhn. konf.* [Starodubov Readings. Construction, Materials Science and Engineering: XXII International Science and Technology Conference Proceedings]. April 19–21, 2012, Dnipro, iss. 64, p. 74. (in Ukrainian).
7. Derevianko V., Kondratieva N., Sanitskiy N. and Hryshko H. *Journal of Engineering Science*. 2018, vol. XXV, no. 3, p. 74. URL: <http://doi.org/10.5281/zenodo.2557324>.
8. Derevianko Victor, Kondratieva Natalia and Hryshko Hanna. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018, vol. 6, no. 1, p. 92. URL: <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P92-100>.
9. Kondofesky-Mintova L. and Plank J. *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete : Proceedings Tenth International Conference*. October 2012, Prague, Czech Republic, p.423.
10. Sanytskyi M.A. and Kondratieva N.V. *Suchasni tendentsiyi rozvytku ta vyrobnytstva sylikatnykh materialiv: III vseukr. nauk.-tekhn. konf.* [Modern Trends in the Development and Production of Silicate Materials : III All-Ukrainian Science and Technology Conference]. September 5–8, 2016, Lviv, p. 93 (in Ukrainian).
11. *Fizika i Khimiya Poverkhnosti. Kniga I. Fizika Poverkhnosti* [Surface Physics and Chemistry. Book I. Surface Physics]. Eds. M.T. Kartel and V.V. Lobanov. Kyiv : O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine – Interservis LLC, 2015, 1085 p. (in Ukrainian).

Надійшла до редакції: 02.05.2022.