

УДК 691.421.24

Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Ю.О. МИХАЙЛОВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук,  
Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ<sup>1</sup>, инженер; О. КИЗИНИЕВИЧ<sup>2</sup>, доктор-инженер;  
П.А. ТАЙБАХТИНА<sup>1</sup>, магистрант; Ю.А. БАЛОБАНОВА<sup>1</sup>, магистрант

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

<sup>2</sup> Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (10223, Литовская Республика, г. Вильнюс, ул. Саулетико, 11)

## Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок

Предложен способ улучшения механических характеристик строительной керамики путем введения в состав формовочной массы дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Данная добавка позволяет регулировать структурообразование керамической матрицы, тем самым изменяя прочностные показатели керамических образцов. Показано, что введение МУНТ оказывает влияние на структуру керамики еще на этапе формования сырца, дальнейшее формирование которой зависит от температуры обжига. Согласно экспериментальным данным при температуре обжига 1000°C образуется однородная структура с пониженным содержанием пор, сокращается количество связанных между собой пор. Использование добавок дисперсий МУНТ в количестве 0,001% от массы глины позволяет повысить физико-механические показатели модифицированной керамики на 30% по сравнению с контрольными образцами.

**Ключевые слова:** строительная керамика, многослойные углеродные нанотрубки, наномодификация, механическая прочность, пористость.

**Для цитирования:** Яковлев Г.И., Михайлов Ю.О., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Тайбахтина П.А., Балобанова Ю.А. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 10–13.

G.I. YAKOVLEV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), Yu.O. MIKHAILOV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Yu.N. GINCHITSKAYA<sup>1</sup>, Engineer; O. KIZINIEVICH<sup>2</sup> Doctor-Engineer; P.A. TAIBAKHTINA<sup>1</sup>, Master Student; Yu.A. BALOBANOVA<sup>1</sup>, Master Student

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

<sup>2</sup> Vilnius Gediminas Technical University (11, Sauletekio, Vilnius, 10223, Republic of Lithuania)

### The Construction Ceramics Modified by Dispersions of Multi-Walled Carbon Nanotubes

The way of improvement of mechanical characteristics of construction ceramics by introduction to structure molding compound of dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is offered. This compounding material allows regulating structure formation of a ceramic matrix, thereby changing toughness index of ceramic samples. It is shown that introduction of MWCNTs exerts influence on structure of ceramics at the stage of green brick which further formation depends on burning temperature. According to test data at burning temperature of 1000°C the homogeneous mix with the lowered content of pores is formed, the number of the pores interconnected is reduced. Use of molding compound of dispersions of MWCNTs in number 0,001% of clay mass allows improving physicomachanical index of the modified ceramics to 30% in comparison with check samples.

**Keywords:** ceramic, multilayered carbon nanotubes, nanomodification, strength indicators, porosity.

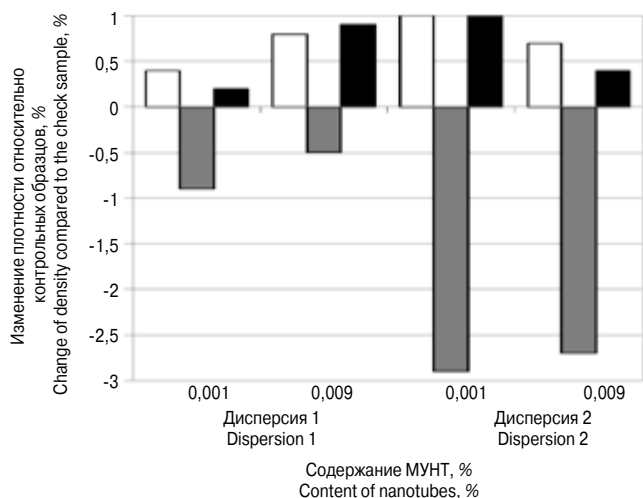
**For citation:** Yakovlev G.I., Mikhailov Yu.O., Ginchitskaya Yu.N., Kiziniech O., Taibakhtina P.A., Balobanova Yu.A. The construction ceramics modified by dispersions of multi-walled carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 10–13. (In Russian).

В настоящее время одной из проблем строительной отрасли является разрушение кирпичной кладки в результате повышенного высолообразования и пониженных физико-механических характеристик кирпича, изготавливаемого на основе распространенных легкоплавких глин. При этом интенсивность высолообразования связана с размерами пор и занимаемым ими объемом в керамическом кирпиче, так как миграция растворимых солей происходит благодаря его капиллярно-пористой структуре. Известно [1], что при диаметре пор выше 300 нм возрастает капиллярный эффект; в то же время структура с порами в диапазоне 30–300 нм обеспечивает повышенную удельную поверхность, позволяющую удлинить пути диффузии воды с растворенными в ней солями, тем самым снижая возможность образования высолов [2]. Другие исследования [3] показывают, что за повышенную миграцию растворов через кирпичную кладку ответственны крупные поры диаметром свыше 1 мкм. Таким образом, направленное изменение пористой структуры кирпича, снижающее долю крупных пор, позволит уменьшить высолообразование на поверхности кладки.

Одним из способов модификации структуры керамической матрицы является введение различных добавок, в том числе наночастиц [4, 5]. В научной литературе [6–8] имеются сведения о том, что введение углеродных нанотрубок в керамику способствует улучшению спекаемости керамической матрицы и повышению од-

At the moment one of problems of a construction industry is destruction of bricklaying in response to higher efflorescence and the lowered physicomachanical characteristics of the brick which is made on the basis of widespread low-melting clay. At the same time intensity of efflorescence is connected with the size of pores and space which pores occupy in ceramic brick as migration of soluble salts occurs because of its platelet structure. It is known [1] that capillarity effect increases with a diameter of pores higher than 300 nm, at the same a structure with pores in the range of 30–300 nm provides increased surface area, which allows extending ways of diffusion of water with water-dissolved salts hereby reducing a possibility of formation of efflorescence [2]. Other researches [3] display large pores with a diameter of more than 1 micron that are responsible for the increased migration of solutions through bricklaying. Thus, the directed change of porous structure of brick reducing a share of large pores will allow reducing efflorescence by laying surfaces. One of ways of modification of ceramic matrix is introduction of various compounding materials, including nanoparticles [4, 5].

In scientific articles there are data that introduction of carbon nanotubes to ceramics promotes improvement of sintering behavior of ceramic matrix and improve the homogeneous of its mix [6–8]. Perhaps, the influence is caused by electrostatic interaction of clay particles, at emergence the dipole moment in weak acid medium of MWCNTs suspensions [9]. Besides, it is assumed that use of suspensions with polycarboxylate can result in formation clay gel structure on



**Рис. 1.** Изменение плотности керамических образцов при использовании дисперсий МУНТ: □ – после сушки; ■ – после обжига при 950°C; ■ – после обжига при 1000°C

**Fig. 1.** Change of density of ceramic samples when using dispersions of MWCNTs: □ – after drying; ■ – after baking at 950°C; ■ – after baking at 1000°C

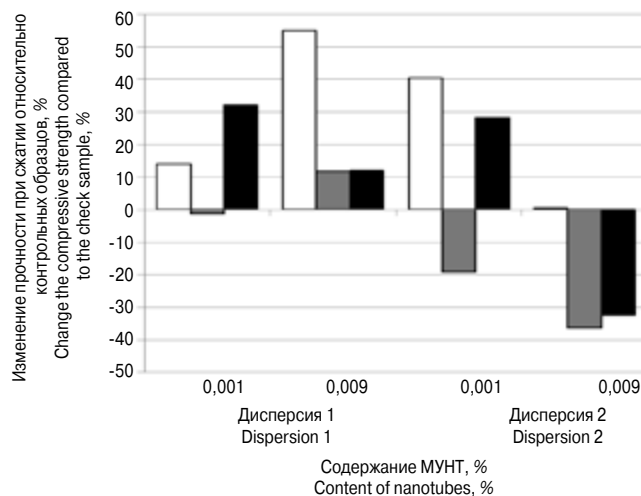
нородности ее структуры. Возможно, данное влияние обусловлено электростатическим взаимодействием глиняных частиц при появлении у них дипольного момента в слабокислой среде суспензий МУНТ [9]. Кроме того, предполагается, что использование суспензий с поликарбоксилатами может привести к образованию на поверхности частиц глины гелеподобных структур, повышающих рост связности и оказывающих структурирующий эффект [9].

В данной статье приведены результаты исследований по изучению влияния дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии Masterbatch CW 2-45 на свойства и структуру строительной керамики.

Для исследования влияния МУНТ на свойства и структуру строительной керамики использована керамическая шихта, аналогичная производственной смеси завода «Альтаир» (Ижевск). Шихта состоит из 70% легкоплавкой глины, содержащей 13,33–16,1% оксидов алюминия и титана, и 30% кварцевого песка. В качестве нанодобавки использованы МУНТ серии Masterbatch CW 2-45 (Arcema, Франция), средний диаметр МУНТ составляет 10–15 нм при длине 10–15 мкм. Для равномерного распределения наночастиц были изготовлены два типа водных дисперсий МУНТ на высокоскоростном гомогенизаторе: дисперсия 1 не подвергалась обработке ультразвуком, дисперсия 2 дополнительно прошла ультразвуковую обработку. Анализ дисперсности с помощью прибора CILAS 1090 Liquid показал, что после 21 дня хранения средний диаметр частиц в дисперсии 1 составил 2,53 мкм, в дисперсии 2 – 0,65 мкм. В состав шихты МУНТ добавляли в количестве 0,001 и 0,009% от массы глины вместе с водой для увлажнения до формовочной влажности 21,85–22,85%. Сформованные образцы сушили при температуре 20±5°C в течение 2 сут и в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 1 сут. После сушки образцы обжигали с изотермической выдержкой в течение часа при максимальной температуре обжига 950 и 1000°C.

Для анализа микроструктуры использованы растровый электронный микроскоп PHENOM G2 Pure и сканирующий электронный микроскоп Quanta 250 (FEI Company).

Предполагалось, что введение МУНТ в керамику позволит снизить объем, занимаемый порами, а также изменить форму и размеры пор, повысив резервную пористость, что в свою очередь позволит снизить высолообразование на поверхности кирпича.



**Рис. 2.** Изменение прочности при сжатии керамических образцов при использовании дисперсий МУНТ: □ – после сушки; ■ – после обжига при 950°C; ■ – после обжига при 1000°C

**Fig. 2.** Change the compressive strength of the ceramic samples when using the dispersions of MWCNTs: □ – after drying; ■ – after baking at 950°C; ■ – after baking at 1000°C

a surface of particles increasing growth of coherence and rendering the structuring effect [9].

In this article results of researches of influence dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of the Masterbatch CW 2-45 series on properties and structure of ceramics are given.

For research of influence of MWCNTs on properties and structure of ceramics, the ceramic furnace charge similar to production mix is used. The charge consists of 70% the fusible clay containing 13.33–16.1% aluminum oxides and the titan and 30% glass sand. As nanodopant MWCNTs Masterbatch CW2-45 (Arcema, France) are used the average diameter of the MWCNTs are 10–15 nm with a length of 10–15 mm. For uniform distribution of the nanoparticles were produced two types of aqueous dispersions MWCNT at a high-speed homogenizer: dispersion 1 was not exposed to ultrasonic treatment, dispersion 2 in addition held ultrasonic treatment. Analysis dispersion by means of device CILAS 1090 Liquid showed that after 21 days storage the average diameter of the particles in the dispersion 1 was 2.53 microns, in dispersion 2 was 0.65 nm. It was added MWCNTs in amount of 0.001% and 0.009% of the mass of clay with water for moistening to mixing moisture content of 21.85–22–85% to charge composition. The molding samples were dried at 20±5°C for 2 days and in a drying box at 105°C for 1 day. After drying samples were burned with isothermal endurance for an hour at the maximum temperature of burning 950°C and 1000°C.

Scanning electron microscope PHENOM G2 Pure and scanning electron microscope Quanta 250 (FEI Company) for the analysis of microstructures are used.

It was assumed that the addition of MWCNTs in ceramics would reduce the volume occupied by pores and also to change a form and the sizes of pores, increasing reserve pinhole rating that in turn would reduce efflorescence on brick surface.

Density measurement reference and modified samples showed that MWCNTs in an amount of 0.001 and 0.009% can affect the density of ceramic matrix after the drying and after baking (Fig. 1).

After drying, samples containing 0.009% MWCNTs have the largest increase in density compared to the check sample. After holding at temperature of 950°C samples with MWCNTs have lower density as for check sample and after holding at a temperature of 1000°C samples increase density as compared with the sample which contains no MWCNTs. At the same time the sample with the maintenance of 0.001% of MWCNTs has the maximum density. It should be noted that in all cases of a deviation of indicators from density of check sample are insignificant.

Измерения плотности модифицированных образцов показали, что МУНТ в количестве 0,001 и 0,009% способны влиять на плотность керамической матрицы как после сушки, так и после обжига (рис. 1).

Наибольший прирост плотности после сушки по сравнению с контрольным образцом имеют образцы с содержанием 0,009% МУНТ. После обжига при температуре 950°C все образцы с МУНТ имеют меньшую плотность относительно контрольного, а после обжига при температуре 1000°C снова повышают плотность по сравнению с образцом, не содержащим МУНТ. При этом максимальной плотностью обладает образец с содержанием 0,001% МУНТ. Необходимо отметить, что во всех случаях отклонения показателей от плотности контрольного образца незначительны.

Испытания образцов на прочность при сжатии (рис. 2) выявили, что после сушки наибольший прирост прочности сырца  $\approx 55\%$  наблюдается при добавке МУНТ в количестве 0,009%. Этот же состав показал максимальную прочность после обжига при температуре 950°C, остальные составы при данной температуре обжига, наоборот, снизили показатели прочности. После обжига при температуре 1000°C на 32 и 28% повысилась прочность при сжатии у образцов с 0,001% МУНТ, дисперсия 1 и дисперсия 2 соответственно.

Изменение структурных показателей пористости керамики (общая открытая пористость, эффективная пористость, резерв пористого пространства) при введении МУНТ приведено для образцов, обожженных при температуре 1000°C (рис. 3).

Резерв пористого пространства характеризует объем пор и капилляров, в которые затруднено проникновение воды. Следовательно, чем выше резерв пористого пространства, тем ниже будет скорость миграции воды с растворимыми солями в теле кирпича. Общая открытая пористость образцов составила от 25,52 до 26,11%, эффективная пористость – от 20,03 до 21,05%; резерва пористого пространства – от 19,28 до 22,52%. Введение МУНТ увеличивает резерв пористого пространства и снижает объем эффективной пористости.

Как показывают ранее проведенные исследования [10], введение МУНТ не оказывает влияния на фазовый состав керамики. Однако положительное влияние МУНТ на структуру керамической матрицы подтверждается снимками микроструктуры образцов (рис. 4, 5).

Модифицированный образец с содержанием МУНТ в количестве 0,009% обладает более плотной структурой уже после сушки, количество пор и их размер заметно сокращаются (рис. 5, а).

После обжига данный образец (рис. 5, б) также обладает более однородной структурой с небольшим количеством пор по сравнению с контрольным образцом (рис. 4, б).

#### Выводы.

Для решения проблемы разрушения кирпичной кладки под влиянием кристаллизующихся солей предложена модификация структуры кирпича дисперсиями МУНТ. Введение МУНТ оказывает положительное влияние на структурные характеристики керамики, повышая их плотность, снижая общую пористость и увеличивая объем резервной пористости. Изменение структуры сопровождается повышением прочности керамики до и после обжига. При этом дисперсия МУНТ способна повысить прочность сырца на 55%, увеличить прочность образцов после обжига при температуре 950°C на 12%, после обжига при температуре 1000°C – на 32%. Керамическая матрица модифицированных образцов содержит меньшее количество глубоких связанных между собой пор и характеризуется более однородной и плотной микроструктурой по сравнению с матрицей контрольного состава. Установленные разли-

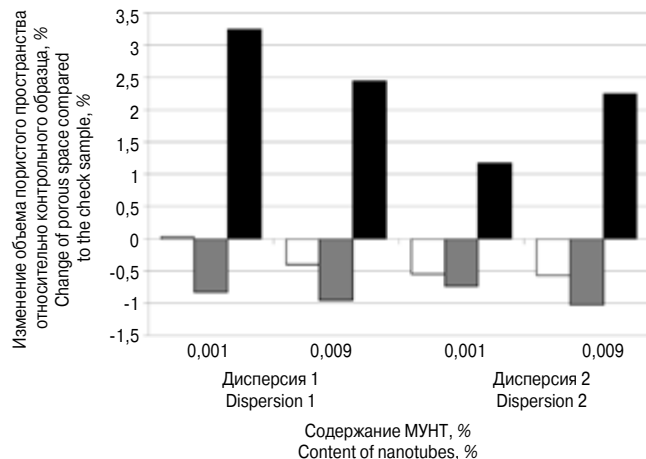


Рис. 3. Изменение объема пористого пространства образцов после обжига при 1000°C при использовании дисперсий МУНТ: □ – WR общая открытая пористость; ■ – WE эффективная пористость; ■ – R резерв пористого пространства

Fig. 3. Change of porous space of samples after baking at 1000°C when using dispersions of MWCNTs: □ – WR total open porosity; ■ – WE effective porosity; ■ – R reserve of porous space

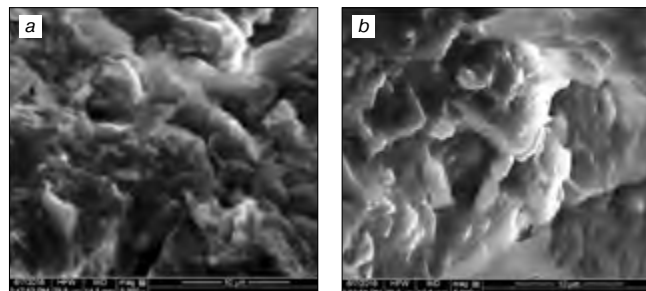


Рис. 4. Микроструктура контрольного образца при увеличении 5000×: а – после сушки; б – после обжига при 1000°C

Fig. 4. The microstructure of the check samples at 5000× magnification: а – after drying; б – after baking at 1000°C

Tests of samples for robustness test (Fig. 2) have revealed that after drying the greatest gain of green strength 55% is observed with the addition of MWCNTs in an amount 0,009%. The same structure This composition showed the maximum strength after holding at 950°C, other compositions at this temperature of holding, backward have lowered toughness index. After baking at a temperature of 1000°C compression breaking strength samples with 0,001% of MWCNTs has increased 32% and 28%, dispersion 1 and dispersion 2, respectively.

Change of structural indicators porosity of ceramics (general open porosity, effective porosity, allowance of porous space) when entering MWCNTs is given for the samples baked at a temperature of 1000°C (Fig. 3).

The allowance of porous space characterizes amount of pores and capillaries in which water penetration is complicated. Therefore, the higher the pore space allowance, the lower the rate of migration of water soluble salts of brick. General open porosity of samples ranged from 25.52 to 26.11%, effective porosity from 20.03 to 21.05% an allowance of porous space from 19.28 to 22.52%. Introduction of MWCNTs increases an allowance of porous space and reduces amount of effective porosity.

Positive influence of MWCNTs on structure of ceramic matrix is confirmed by images of a microstructure of samples (Fig. 4, 5).

The modified sample with the containing of MWCNTs in amount of 0.009% has denser structure after drying, the amount of pores and their size are significantly reduced (Fig. 5, а).

After baking this sample (Fig. 5, б) also has more uniform structure with a small amount of pores in compared with check sample (Fig. 4, б).

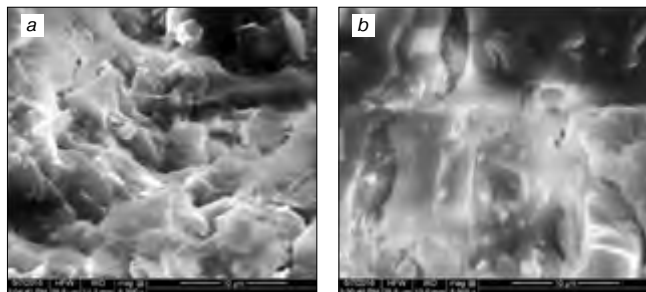


Рис. 5. Микроструктура образца, модифицированного 0,009% МУНТ при увеличении 5000×: а – после сушки; б – после обжига при 1000°С

Fig. 5. The microstructure of the sample modified MWCNTs of 0.009% at 5000× magnification: a – after drying; b – after baking at 1000°С

чия в структурных показателях пористости керамики способствуют снижению миграции растворимых солей в кирпичной кладке и сокращению повреждений кирпичных фасадов.

#### Список литературы

1. Sveta M. Einfluss der Gleichgewichtsfeuchte auf die Waermeleitfaehigkeit von Ziegelproducten // *ZI Ziegelindustrie International*. 1998. No. 12, pp. 810–817.
2. Орентлихер Л.П., Логанина В.И. Защитно-декоративные покрытия бетонных и каменных стен. М.: Стройиздат, 1993. 136 с.
3. Niesel K., Hoffman D. Moisture transport in porous building materials. *Proceedings of the European Symposium «Science, technology and European cultural heritage»*. Italy. Bologna. 1989, pp. 593–596.
4. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Мачюлайтис Р., Керене Я., Малайшкене Ю., Кизиниевич О., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 62–64.
5. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф., Бочкарева Т.В., Зайцева Е.А. Перспективы наномодифицирования керамических материалов строительного назначения // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2013. № 1. С. 189–192.
6. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. No. 217, pp. 159–166.
7. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route // *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
8. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
9. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация керамических масс пластифицирующими добавками. Юбилейная международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова, «Наукоёмкие технологии и инновации» XXI научные чтения. Белгород: БГТУ, 2014. С. 46–49.
10. Яковлев Г.И., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Кизиниевич В., Гордина А.Ф. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики // *Строительные материалы*. 2016. № 8. С. 25–29.

#### Conclusions.

For solution the problem of destruction of bricklaying under the influence of the crystallizing salts is offered modification of brick structure dispersions of MWCNTs. Introduction of MWCNTs. Introduction of MWCNTs has a positive effect on the structural characteristics of ceramics, increasing density, reducing the general porosity and increasing the volume of reserve porosity. Change of structure comes with increase ceramic strength before and after burning. At the same time dispersion of MUNT can increase green strength for 55%, to increase strength of the samples after burning at 950°С for 12% after burning at 1000°С for 32%. The ceramic matrix of the modified samples has less amount of the deep pores interconnected and is characterized by more homogeneous and dense microstructure in comparison with control composition matrix. The established differences in the structural indicators of porosity ceramic promote decrease migration of soluble salts in bricklaying and to reduction of damages of a polymeric film on surface of the brick facade.

#### References

1. Sveta M. Effect of equilibrium moisture on the thermal conductivity of brick products. *ZI Ziegelindustrie International*. 1998. No. 12, pp. 810–817. (In German).
2. Orentliher L.P., Loganina V.I., Zashchitno-dekorativnye pokrytiya betonnykh i kamennykh sten [Protective and decorative coatings of concrete and stone walls]. Moscow: Stroyizdat. 1993. 136 p.
3. Niesel K., Hoffman D. Moisture transport in porous building materials. *Proceedings of the European Symposium «Science, technology and European cultural heritage»*. Italy. Bologna. 1989, pp. 593–596.
4. Yakovlev G.I., Polyanskikh (Maeva) M.S., Machyulaytis R., Kerene Ya., Malayshkene Yu., Kizinevich O., Shaybadullina A.V., Gordina A.F. Nanomodification of ceramic materials for construction purposes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4, pp. 62–64. (In Russian).
5. Yakovlev G.I., Poljanskiy I.S., Shajbadullina A.V., Gordina A.F., Bochkareva T.V., Zajceva E.A., Prospects nanomodified ceramic materials for construction application. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2013. No. 1, pp. 189–192. (In Russian).
6. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. No. 217, pp. 159–166.
7. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route. *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
8. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
9. Bogdanov A.N., Abdrahmanova L.A., Hosin V.G. Modification of ceramic bodies plasticizing additives. *Anniversary International Scientific Conference dedicated to the 60-th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov «High Tech and Innovation» XXI Scientific Readings*. 2014, pp. 46–49. (In Russian).
10. Yakovlev G.I., Ginchitskaya Yu.N., Kizievich O., Kizinevich V., Gordina A.F. Influence of dispersions of multilayer carbon nano-tubes on physical-mechanical characteristics and structure of building ceramics. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 8, pp. 25–29. (In Russian).