

Wpływ dodatku grafenu na wytrzymałość zaczynu gipsowego Study of compressive strength of gypsum with graphene addition

Luis M. Serna Jara*, Joaquín J. Pastor Pérez, José A. Flores Yepes

Department of the Higher Polytechnic School of Orihuela, Miguel Hernández University (UMH), Road of Beniel, Km. 3,2, 03312 (Alicante), Spain

*corresponding author: Luis M. Serna, e-mail: luis.serna@goumh.umh.es

Streszczenie

W zaprawach i zaczynach gipsowych popularne jest stosowanie nowych dodatków, które pozwalają na zmianę czasu wiązania i zawartości wody w mieszance. Dodatki umożliwiają również stosowanie różnych kruszyw w zaprawach gipsowych poprawiających ich właściwości. W tej pracy skupiono się na badaniu jednej z właściwości mechanicznych - wytrzymałości na ściskanie zaczynów z mieszanin gipsu z grafenem, w różnych proporcjach. Badania przeprowadzono metodami normowymi. Ciekawe wyniki uzyskano porównując wytrzymałości na ściskanie zaczynów z gipsu bez dodatków z wytrzymałościami zaczynów z gipsu z dodatkiem grafenu, w różnych proporcjach. Grafen spowodował 12% wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Słowa kluczowe: gips, grafen, wytrzymałość na ściskanie, dodatki

Summary

Gypsum plasters are related to the use of new additives that allow changing the setting time and the water content of the mixture and also the possibility of applying different aggregates in the mortars, that improve their properties. The objectives on which we have focused in this study, is one of those mechanical properties, the compressive strength, of the mixture of gypsum with graphene, in different proportions, performing the tests by standard methods. Significant results have been obtained comparing the properties of compressive strength of the gypsum plaster without addition, with the results obtained for the gypsum plasters with graphene, in different proportions. Graphene gives a 12% increase in compressive strength.

Keywords: gypsum, graphene, compressive strength, additives

1. Wprowadzenie

W rozwiniętym i zglobalizowanym świecie postęp technologiczny oraz odkrywanie nowych metod produkcji lub ulepszanie już istniejących, nieustannie wiąże się z poszukiwaniem nowych materiałów. Głównie są to znane już materiały, które ewoluują w kierunku poprawy ich właściwości mechanicznych, optymalizacji produkcji lub po prostu poprawy ekonomii.

Celem tej pracy jest zbadanie właściwości mechanicznych zaczynów z siarczanu wapnia modyfikowanego grafenem

Artykuł opiera się na założeniu, że podstawowy surowiec, jakim jest siarczan wapnia, jest już przebadany, znany i szerokostosowany w budownictwie, również jako składnik materiałów o specjalnych właściwościach (1). Na Wydziale Inżynierskim Uniwersytetu Miguela Hernandeza od ponad dziesięć lat prowadzi się badania mające na celu poprawę właściwości zapraw i zaczynów gipsowych. Grafen jest materiałem bardzo uniwersalnym, dlatego pojawiają

1. Introduction

In this world, so developed and globalized, with the technological advance of new techniques or improvement of the existing ones, we are in continuous research and development of new materials. They are mainly the existing materials that have been evolving, always intending to improve their mechanical properties, optimizing their production, or simply, to achieve an economic improvement of their technology.

The goal of this paper is the analysis of the mechanical properties of calcium sulphate plasters modified with graphene additive

This paper is based on the premise that the base element, the calcium sulphate plaster, is already developed, and widely known in the world of construction, also as special material (1). However, in the Engineering Department of the Miguel Hernandez University, the studies from more than ten years were conducted, to improve their properties. Graphene is a very universal material, therefore

się próby wykorzystania jego właściwości również w budownictwie (2). Dodatek grafenu do zapraw i zaczynów ma na celu poprawę ich właściwości, głównie urabialności, zwiększenia twardości oraz odporności na zginanie i ściskanie. Precyzując, celem jest uzyskanie innowacyjnego materiału o lepszych właściwościach, do zastosowań ogólnych w przemyśle, a bardziej szczegółowo w budownictwie, jako materiału okładzinowego wewnątrz budynków przemysłowych i mieszkalnych. Dodatkowo, prefabrykatami wykonanymi z takich spoiw można zastąpić cegły ceramiczne, co wiąże się ze zmniejszeniem emisji CO₂.

Przełóżając literaturę związaną z tematem tynków, można dostrzec wiele odniesień do prac naukowych, w których do tynków dodawane są materiały, mające na celu modyfikację i poprawę niektórych ich właściwości fizycznych. Wśród nich wyróżniamy następujące:

- tynki z włóknami celulozowymi; wyroby gipsowo-włókniste (3) są jednorodną mieszaniną tynku gipsowego i włókien celulozowych z makulatury,
- tynki gipsowe z wypełniaczem korkowym; prowadzone są badania nowych spoiw kompozytowych - betonów, zapraw i tynków, zawierających odpady korkowe i konglomeraty, stosowane najczęściej wewnątrz budynków (4),
- mieszanki konglomeratów spienionego polietylenu [SPE] z tynkami lub zaprawami budowlanymi (5),
- dodatek muszli małż do zapraw gipsowych; właściwości muszli małż pozwalają na zastosowanie ich jako bardzo dobrej jakości kruszywa. Muszle są surowcem odpadowym, więc zastosowanie ich jako kruszywa pozwala na zagospodarowanie odpadu, obniżenie ceny oraz pomaga zmniejszyć zużycie surowca naturalnego, którego z dnia na dzień ubywa (6).

W tej pracy badano odporność na pęknięcie pod obciążeniem ściskającym próbek z siarczanu wapnia, przy różnych udziałach grafenu.

1.1. Właściwości gipsu

Kolor gipsu jest zwykle biały, ale ze względu na zanieczyszczenia materiałami takimi jak glina, piasek, wapień i inne, może mieć kolor różowy, brązowy lub szary. Naturalny gips występuje w przyrodzie w różnych formach, np. alabastru, gipsu jedwabistego, gipsu włóknistego, czy też róży pustyni. Znajdowany jest w różnych formach krystalicznych - w formie selenitu, dużych sześciokątnych kryształów (rysunek 1), jaskółczych ogonów, róż pustyni lub polikrystalicznego alabastru, będącego bardzo czystą, lekko przeświecającą odmianą, w odcieniach szarości lub różu. Istnieją również odmiany bardziej zanieczyszczone. Ponieważ są to minerały polikrystaliczne, mogą się w nich pojawić zanieczyszczenia innych utworów geologicznych.

1.2. Historyczny rozwój spoiw gipsowych

Gips jest składnikiem najstarszych znanych materiałów budowlanych. Już Egipcjanie stosowali gips, co pokazują różne zabytki tego regionu, np. do łączenia bloków w Piramidzie Cheopsa 2800 lat

there are attempts to use its properties also in the field of cement-based materials (2). With graphene addition to the plasters is intended to improve their properties, mainly workability, increase of hardness, resistance to bending, and compression. Summarising the target is to obtain an innovative material of better properties for the applications in the industry in general and more specifically in the construction, as a material of continuous cladding in the interior enclosures in buildings, for industrial and residential use. Also to replace the precast elements in buildings, or to substitute the ceramic bricks, since it means a significant reduction of CO₂ emission.

In the study, carried out with the knowledge on topics related to plasters, we can see an important number of references to scientific works, where different materials are incorporated in the plasters, to modify and improve some of their physical properties; among which we highlight the following:

- plaster with cellulose fibres; fibers-gypsum panel (3), is a homogeneous mixture of gypsum plaster and cellulose fibres, from recycled paper,
- applications of cork in the field of construction; the study of new composite materials based on cork waste and the conglomerates, used most frequently in the construction of buildings: concrete, mortar and plaster/plaster is pursued (4),
- mixes of expanded polyethylene [EPS] waste conglomerates with plaster or plaster for use in construction (5),
- incorporation of the mussel shell in the plaster mortar; this makes it possible to emphasize that the properties of the mussel shell, makes it a material very conveniently to be incorporated as aggregate. The shell of mussels as aggregates is a feasible option for the valuation of the material, which in addition to eliminating the dumping of this material, helps reduce the consumption of a natural resource that is becoming scarcer every day (6).

Resistance to compression fracture has been studied in the work when calcium sulphate is used with graphene additions.

1.1. Gypsum nature

Gypsum colour is usually white, but due to mineral impurities such as clay, sand, limestone and others, it can have pink, brown, and gray colors. Natural gypsum is found in nature in various forms, eg alabastro, silky plaster, fibrous plaster, snow plaster, earthy plaster, and desert rose. It can be found under different states of



Rys. 1. Selenit (7)

Fig. 1. Selenite or "espejuelo" (7)

p.n.e. lub do budowy części podłóg pałacu w Knossos. Egipcjanie używali również gipsu w grobowcach, pokrywając nim kamienne posadzki lub jako tabliczki do malowania i wykonywania materiałów dekoracyjnych i form (7, 8).

W Berberii, w Afryce Północnej w regionie M'zab budowano z gipsu kanały i tamy.

W Europie w średniowieczu również używano gipsu, zwłaszcza w Paryżu i okolicach, do wykonywania robót tynkarskich, podłóg, łączenia drewnianych belek stropowych, ścian działowych lub kominów.

W dekoracji renesansowej gips stosowany był bardzo powszechnie, a od baroku na szeroką skalę stosowane były stiuki gipsowe wykonywane techniką tradycyjną, upiększając wiele dekoracji rokokowych.

W średniowieczu, głównie w rejonie Paryża, gdzie w 1292 r. działało 18 kopalni gipsu, był on używany do wytwarzania tynków, płyt, ścianek działowych i kominów. W okresie baroku i rokoko powszechnie używano tynków ozdobnych, wykonywanych w technice, która dzisiaj nazywana jest „tynkiem paryskim”. Po wielkim pożarze Londynu w 1666 roku produkty te powszechnie eksportowano do Anglii.

Od XVIII wieku stosowanie gipsu jest szeroko rozpowszechnione w całej Europie. W 1768 roku, w Akademii Nauk autorstwa Lavoisiera, przedstawiono pierwsze naukowe wyjaśnienie zjawisk leżących u podstaw wiązania gipsu. Sto lat później Le Chatelier i van't Hoff podają naukowe wyjaśnienie dehydratacji tego materiału, zapoczątkowując w ten sposób, trwające do dziś, badania gipsu (7, 9).

Okolo 52% powierzchni wykonywanych w Hiszpanii, wykańczanych jest gipsem. W ciągu ośmiu wieków obecności kultury arabskiej w Hiszpanii (10) gips stał się głównym materiałem dekoracyjnym arabskich mistrzów budowlanych tego okresu, osiągając swój największy blask w czasach dynastii Nasrydzkich sultanów. Sztandarowymi przykładami ich architektury są Alhambra w Granadzie [rysunek 2], Santa María la Blanca w Toledo [rysunek 3] czy Alcázar w Sewilli.

Mimo długiej już historii gipsu, aż do początku XX wieku, nie udoskonalano go w znaczący sposób ani pod względem metod produkcji, ani pod kątem poprawy jakości końcowego produktu.



Rys. 2. Dekoracyjne detale gipsu w Alhambrze w Granadzie (11)

Fig. 2. Decorative details of gypsum in Alhambra of Granada (11)

crystallization, being selenite or mirrors – transparent hexagonal crystals, Fig. 1, being arrowheads or desert roses – twins, alabaster [polycrystalline], being this variety very pure, massive, compact, translucent, with a grey or pink tint. There are also varieties such as Berrugones, being these more impure since they are polycrystalline structures, in which monocrystalline elements mixed with massive formations appear.

1.2. Historical evolution of the plaster

The plaster is part of the oldest known building materials, the Egyptians made fervent use of plaster, as shown in various monuments of the region, forming the joints of the ashlar in the Pyramid of Cheops 2800 years BC, forming part of coatings and floors in the palace of Knossos, in addition to this conglomerating use. The Egyptians made use of the plaster in a large number of tombs, covering the stone of the land as a base for painting and making decorative materials and molds (7, 8).

In North Africa, the Berbers manage to build canals and dams with plaster in the oasis of M'zab.

In Europe, during the Middle Ages, gypsum was also used, especially in the Paris region, in coatings, floors, combined with wooden joists, partition walls, and chimneys.

In the decoration of the Renaissance, the gypsum is used profusely, and from the Baroque, the gypsum stucco is used on a large scale along with the technique of staff and the traditional plasterwork, facilitating many decorations of the Rococo.

During the Middle Ages, mainly in the Paris region, where there were 18 plaster quarries in operation in 1292, gypsum was used in coatings, slabs, partitions, and chimneys. In the Renaissance for decoration. During the Baroque period, the plaster of ornamental plaster and the technique of the staff were very used in the Rococo. The product was exported to England, from the seventeenth century, after the London fire

From the eighteenth century, the use of plaster is widespread throughout European culture. In 1768 the first scientific study of the phenomena that lend base to the preparation of the plaster in the Academy of Sciences by Lavoisier was presented. The hundred years later, Le Chatelier and van't Hoff give a scientific



Rys. 3. Fragment dekoracji gipsowej w synagodze Santa María la Blanca (21)

Fig. 3. Detail of decoration of gypsum in the synagogue of Santa María la Blanca (21)

1.3. Grafen

Grafen był już opisywany i znany od lat trzydziestych XX wieku (13), a już w 1889 r. wspomniano o możliwości powstawania włókien węglowych podczas termicznego rozkładu węglowodorów gazowych. Nazwa grafen została oficjalnie uznana w chemii powierzchni w 1994 roku, po wyizolowaniu monowarstwy grafitu. Jednak dopiero kilka lat temu zainteresowano się ciekawymi właściwościami tego materiału.

To właśnie w 2004 roku lawinowo wzrosło zainteresowanie grafenem, kiedy to Andre Geim i Konstantin Novoselov (14), profesor i doktorant Uniwersytetu w Manchesterze, wyizolowali pierwsze próbki grafenu z grafitu metodą mechanicznej eksfoliacji. Geim i Novoselov (14, 15) wyodrębnili grafen z kawałka grafitu, takiego jak ten, z którego wytwarzane są ołówki, za pomocą taśmy klejącej, która pozwoliła im otrzymać pojedynczą warstwę atomów węgla.

Grafen jest odmianą alotropową węgla (16), płaską sześciokątną teselacją - podobną do plastra miodu, którą atomy węgla tworzą poprzez wiązania kowalencyjne, powstające dzięki hybrydyzacji sp^2 .

W rzeczywistości struktura grafitu przedstawiana jest właśnie jako stos dużej liczby nakładających się warstw grafenu, a wiązania między warstwami są tworzone tylko przez siły van der Waalsa oraz wiązania typu π pomiędzy atomami węgla.

Można uznać, że grafen jest podstawowym elementem struktury grafitu. Grafen to dwuwymiarowy budulec wszystkich innych struktur węglowych. Może być zakrzywiony w fulereny o różnych średnicach, zwijany w jednowymiarową strukturę nanorurek lub układany w stos, jak w trójwymiarowej strukturze graficie (17).

Podstawowe parametry grafenu, według Chandrasekhar (18), to:

- długość wiązań C-C około 1,42 Å,
- grubość około 3,35 Å, która jest zbliżona do odległości międzyplaszczynowych grafitu,
- masa około 0,77 mg / m²,
- powierzchnia właściwa około 2600 m²/g, podobna do węgla aktywnego i znacznie większa niż nanorurek węglowych.

Do bardziej wyjątkowych właściwości należy to, że jest przezroczysty, elastyczny, niezwykle odporny chemicznie, nieprzepuszczalny i przewodzi prąd lepiej niż jakikolwiek znany metal. Grafen skupia w sobie wiele właściwości, których wspólnie wcześniej nie odkryto w żadnym innym materiale i fascynuje naukowców oraz przemysł ze względu na swoje niezwykle właściwości.

Choć po raz pierwszy został otrzymany w 2004 roku, rozgłos zyskał w roku 2010, kiedy to odkrywcy, rosyjscy badacze Andre Geim i Konstantin Novoselov (1), otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

explanation of the dehydration of this material, beginning this way, its uninterrupted study (7, 9).

About 52% of the Spanish surface are gypsum, in the eight centuries of Arabic denomination in Spain (10), the plaster became the main decoration material in the hands of Arabic alarifes, having its maximum splendor in the time of Nazarite sultans. As an example, we can find the Alhambra in Granada [Fig. 2], Santa María la Blanca in Toledo [Fig. 3], or the Alcázar in Seville.

Despite its long history, until the beginning of the twentieth century, the industry does not begin to perfect itself, both in its manufacturing methods and in the increase of its quality, developing as a result an increase in the number of products.

1.3. Graphene

Graphene has already been described and known since the 1930s (13) and in 1889 the possibility of forming carbon filaments by thermal decomposition of gaseous hydrocarbons, was already mentioned. In addition, the word graphene was officially adopted in 1994 after being used as a monolayer of graphite in the surface chemistry. But, it has not been until a few years ago, when its true usefulness has been discovered.

It was in 2004 when the definitive impulse in the study of graphene took place, Andre Geim and Konstantin Novoselov (14), professor and doctoral student of the University of Manchester, isolated the first graphene samples from graphite, using a mechanical exfoliation process. Geim and Novoselov (14,15) extracted the graphene from a piece of graphite, like the one found in any pencil mine, using an adhesive tape that allowed them to extract a sheet of a single carbon atom.

Graphene is an allotrope (16) of carbon, a flat hexagonal tessellation – like a honeycomb, formed by carbon atoms and covalent bonds that are formed from the superposition of the sp^2 hybrids of the carbon atoms.

Actually, the graphite structure is presented as a stack of large numbers of overlapping graphene sheets, and the bond between the various graphene layers are formed only by the van der Waals forces and interactions of the π bonds of the carbon atoms.

It can be considered that graphene is the fundamental unit of graphite structure. Graphene is the two-dimensional material for carbonaceous materials of all other dimensions; it can be curved in OD fullerenes, rolled in 1D nano-tubes, and stacked in 3D graphite (17).

The basic parameters of graphene, according to Chandrasekhar (18), are:

- C-C link distance of approximately 1.42 Å,
- the thickness of approximately 3.35 Å which is close to the interplanar spacing in 3-D graphite,
- mass per unit area around 0.77 mg / m²,

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Woda

Zaczyny do badań przygotowano z mieszaniny gipsu, grafenu i wody. Do wykonania próbek użyto wody wodociągowej (19). Właściwa ilość wody zapewniła odpowiednie zagęszczenie w formach i czas wiązania, optymalny do przygotowywania próbek do badań.

Gips

Spoivo gipsowe użyte w badaniach spełniało wymagania dla budowlanych spoiw gipsowych B1, określone normą UNE-EN 13279-1 (20). Były one następujące:

- spoiwo zawiera ponad 50% gipsu półwodnego,
- spoiwo może zawierać regulatory czasu wiązania,
- minimalna wytrzymałość na zginanie powinna wynosić 1 N/mm² a wytrzymałość na ściskanie 2 N/mm²,
- spoiwo może być powszechnie stosowane do budowy ścianek działowych, tynków wewnętrznych oraz jako substytut zapraw budowlanych.

Do badań użyto gips szpachlowy zwany też szarym gipsem. Gips ten był używany głównie ze względów ekonomicznych, ponieważ jest uważany za tańszy. Gipsy o większej czystości z pewnością zapewniłyby lepsze wyniki, ale celem było uzyskanie zaczynów do powszechnego stosowania w budownictwie mieszkaniowym i przemysłowym. Właściwości użytego spoiwa gipsowego zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI ZASTOSOWANEGO GIPSU, ŹRÓDŁO: PLACO S.A. (21)

TECHNICAL SPECIFICATIONS OF THE PLASTER, SOURCE: PLACO S.A.(21)

Właściwość / Property	IBERPLAST
Klasyfikacja / Classification [UNE-EN-13.279-1:2009]	Gipsy budowlane i konglomeraty zawierające gips w przemyśle budowlanym / Building plasters and gypsum-based conglomerates for the building industry.
Rodzaj / Type	Zgodnie z oznaczeniem Europejskim - gips budowlany B1 / B1 [Building plaster] in accordance with the European denomination.
Odporność na ogień / Reaction to fire	Zgodnie z 89/106/CEE, klasa A1 - ponieważ zawiera mniej niż 1% substancji organicznych nie przyczynia się do pożaru / Euroclass A1 [does not contribute to fire], as it has less than 1% in mass or volume of organic material, according to Directive 89/106/CEE relative to building materials.
Czystość / Purity Index, %	>75
Uziarnienie / Granulometry (mm)	0-2
Stosunek wodno-spoiwowy Water/gypsum ratio (l/kg)	1,0-1,2
Twardość wg Shore'a Shore hardness (Shore C units)	≥45 - średnia wartość, zgodnie z załącznikiem K normy RP 35.01 dla tynków budowlanych B1 / ≥45 - Test mean value according to Annex K of the RP 35.01 Standard for B1 construction plasters
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength	> 2 N/mm ²
Wytrzymałość na zginanie Bending strength	> 2 N/mm ²

- the specific surface area of approximately 2600 m²·g⁻¹, similar to the activated carbon and significantly larger than CNT.

Among the most outstanding properties are that it is transparent, flexible, extraordinarily resistant, impermeable, and conducts electricity better than any known metal. Graphene has many properties that had not been found before in any other materials; in today graphene has fascinated scientists and industry, because of its fantastic properties.

Although it was synthesized for the first time in 2004, it rose to fame in 2010 when its discoverers, Russian researchers Andre Geim and Konstantin Novoselov (1) received the Nobel Prize in Physics.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Water

The plasters for this tests were obtained by mixing brown plaster and graphene with water, obtained directly from the drinking water supply system (19). Water was used in the correct amount for the tests being undertaken. Water, in the correct amount, facilitates the setting and distribution of the plaster within the molds, when preparing the test specimens.

Gypsum

Brown plaster, also called black plaster, was used for carrying out the tests. Its nominal properties are defined according to UNE-EN 13279-1 (20) using a construction Gypsum B1, and are the following:

Grafen

Obecnie na rynku dostępne są następujące rodzaje grafenu (18):

- grafen w arkuszach (22); jest to produkt bardzo dobrej jakości. Grafen w arkuszach jest drogi i znajduje zastosowanie w gałęziach przemysłu komputerowego, elektroniki czy nawet aeronautyki, gdzie wymaga się materiałów bardzo wytrzymałych,
- grafen w proszku (23); jest gorszej jakości niż grafen w arkuszach, jednak jest produkowany w dużych ilościach przez co jego cena jest mniejsza.

Do badań użyto grafenu w proszku, którego właściwości przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU UŻYTEGO DO BADAŃ (24)

SPECIFICATIONS OF GRAPHENE IN POWDER (24)

Rodzaj materiału / Material type	Stały proszek / Solid powder
Kolor / Colour	Czarny / Black
Zapach / Smell	Bezwonny / Odourless
Udział cząstek stałych / Solid particles	98%
Średni rozmiar ziarna / Mean size of particles	10 mm
Gęstość / Density	2.2 g/cm ³
Wytrzymałość mechaniczna / Mechanical properties	1.060 GPa
Skład chemiczny / Chemical composition, %	C - 77-87, H - 0-1, N - 0-1, S - 0, O - 13-22

Badania wytrzymałości stwardniałych próbek wykonano na uniwersalnej prasie do badania wytrzymałości, w laboratorium Konstrukcyjnym Uniwersytetu Miguela Hernandeza (E.P.S.O.) w Orihueła. Prasa podaje bezpośrednio wartości wytrzymałości na ściskanie.

2.2. Metody

Przygotowano 9 próbek gipsowych jako próbki wzorcowe. Następnie przygotowano 27 próbek zaczynów gipsowych z dodatkiem grafenu. W artykule przedstawione zostaną tylko wyniki odpowiadające wartościom średnim dla każdej z serii. Do wykonania obliczeń użyto oprogramowanie SPSS do statystycznej analizy danych (26).

Plan przeprowadzonych badań wyglądał następująco:

Określenie składu próbek

- Dobór stosunku woda/gips (W/G), umożliwiającego wymieszanie spoiwa.
- Wykonanie próbek o różnych udziałach gips/grafen i bez grafenu.

Zbadanie właściwości stwardniałych kompozytów

W oparciu o normę UNE-EN 13279-2 (25), przygotowano próbki do określenia wytrzymałości na ściskanie. Dziewięć próbek z każdej serii dojrzewało w laboratorium przez 7 dni, w kontrolowanej temperaturze 23±2°C, przy wilgotności względnej RH = 50±5%.

- thick gypsum formed of semihydrate, with more than 50% hemihydrate,
- possible incorporation of setting regulating additives,
- the minimum bending resistance of 1 N/mm² and 2 N/mm² of compression strength,
- it is used as a binder for partitions, in interior coatings, and as secondary construction plaster.

This material has been used primarily for economic reasons as it is considered a less expensive, compared to others of higher purity that would surely offer better results, but would increase the final objective which is the use of these plasters in the civil and industrial fields. The binder that was used has the technical specifications given in Table 1.

Graphene

At present, graphene is marketed under the following types (18):

- graphene in sheets (22). This is a graphene of high quality. The production of graphene in sheets has a high price, and it is used in fields such as computers, electronics, or even aeronautics, where a very strong material is required,
- graphene powder (23). It is of lower quality than graphene in sheets. Its production is higher and has a lower price.

The technical specifications of the graphene are shown in Table 2.

The tests of gypsum specimens were undertaken using a universal testing machine from the Higher Polytechnic School of Orihueła of the University Miguel Hernandez [E.P.S.O.] Construction Laboratory. The machine provides directly, the values of resistance to compression.

2.2. Methods

Nine specimens were prepared as references, for comparing the results obtained for gypsum plasters, with the additive. Subsequently, a total of 27 samples were prepared, to obtain the results from the gypsum plasters with the graphene addition. The results corresponding to the mean values for each of the batches will be presented.

The computer software used was SPSS (26).

Przygotowanie wzorcowego zaczynu gipsowego

Próbki wzorcowe wykonano z zaczynu gipsowego bez dodatku grafenu. Skład próbek przedstawiono w tablicy 3.

Przygotowanie zaczynów gipsowych z dodatkiem grafenu

Przygotowano trzy serie po dziewięć próbek, aby ocenić wpływ dodatku grafenu na wytrzymałość na ściskanie stwardniałych próbek. Grafen dodawano w ilościach 0,05%, 0,08% i 0,10%. Składy poszczególnych serii przedstawiono w tablicy 4:

3. Wyniki

Wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek odniesienia i próbek z rafenem przedstawiono w tablicy 5.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie dla zaczynów gipsowych z dodatkami grafenu w ilościach

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD I OZNACZENIE PRÓBEK Z DODATKIEM GRAFENU.

DOSAGES, QUANTITY AND DESIGNATION OF SPECIMENS WITH GRAPHENE POWDER

Oznaczenie serii Designation of batch	Dodatek grafenu Percentage of graphene, %	Masa grafenu Mass of graphene, g
G1	0.05	1.5
G2	0.08	2.4
G3	0.10	3.0

Tablica 5 / Table 5

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE PRÓBEK WZORCOWYCH I PRÓBEK Z GRAFENEM

TEST RESULTS OF THE COMPRESSIVE STRENGTH OF GYPSUM PLASTERS WITH GRAPHENE POWDER ADDITION

Seria / Batch	Zaczyn bez grafenu Plaster without graphene	Zaczyny z grafenem / Plaster with graphene		
		0.05%	0.08%)	0.10%
1 ^a	14.55	14.61	14.77	16.32
1B	14.53	15.11	15.13	15.70
2 ^a	13.80	14.43	14.07	16.82
2B	14.38	14.83	14.75	16.27
3 ^a	15.43	14.57	14.84	16.09
3B	13.45	14.84	14.98	15.97
Średnia / Average value	14.35	14.73	14.76	16.19
Odchylenie standardowe / Standard deviation	0.69	0.24	0.37	0.38
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation	0.048	0.017	0.025	0.023
Maksimum / Maximum	15.43	15.11	15.13	16.82
Minimum	13.45	14.43	14.07	15.70
Błąd / Error		0.76	0.74	0.74
Kowariancja / Covariance		-0.012	0.067	-0.063

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD PRÓBEK WZORCOWYCH

THE GYPSUM PASTES REFERENCE SAMPLES

Masa gipsu na serię Mass of plaster per batch, g	Masa wody na serię Mass of water per batch, g	Udział gipsu Content of plaster, %	Udział wody Content of water, %	Stosunek W/G W/G ratio, -
1950	1050	65	35	0.54

The following experimental methods were followed for the preparation of the test specimens:

Determination of the proposed samples

- selection of the minimum water/gypsum [W/G] ratio, to allow the mixing of the paste,
- gypsum in different doses and without graphene.

Properties of the prepared composite materials

For the determination of the compressive strength, a series of 40 mm x 40 mm x 160 mm specimens was prepared, based on Standard UNE-EN 13279-2 (25). Nine specimens per batch were prepared in the laboratory with controlled temperature at 23±2°C and a relative humidity RH = 50±5% and cured for 7 days.

Mixing and dosing of the reference plaster

For the preparation of these tests, the samples of gypsum plaster were taken to serve as a reference for the different samples of the gypsum with graphene addition in different proportions, as presented in Table 3:

0,05%, 0,08% i 0,10% oznaczonych odpowiednio G1, G2, G3 i porównane z próbkami wzorcowymi RF, bez dodatku grafenu.

4. Dyskusja

Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek grafenu do zaczynów gipsowych, w każdej zastosowanej ilości, wpływa na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie - rysunek 4. Najlepsze wyniki uzyskano dla największej ilości grafenu, która wynosiła 0,10%. Maksymalna średnia wytrzymałość to 16,19 N/mm². Oznacza to, że wytrzymałość na ściskanie zwiększyła się o 1,84 N/mm², co odpowiada 12,8%.

Biorąc pod uwagę największą wytrzymałość na ściskanie, uzyskaną w przeprowadzonych badaniach zaczynów gipsowych z dodatkiem grafenu, która wynosiła 16,19 N/mm², można ją porównać z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy.

Berná (8) w rozprawie doktorskiej dotyczącej zapraw gipsowych z dodatkami organicznymi opóźniającymi czas wiązania oraz z wermikulitem wykazuje, że dla stałej ilości domieszki opóźniającej Adifoc wynoszącej 3 ‰, i wermikulitu w ilościach 10%, 20%, 30%, 50% i 70% wytrzymałość na ściskanie nie przekracza 7,26 N/mm², co jest o 55% mniejszą wartością niż dla próbek z grafenem.

García Santos (27), badał wpływ włókien polimerowych na wytrzymałość zapraw gipsowych. Przy 0,3% dodatku włókien akrylowych Dolanit uzyskał wartość na poziomie 1,40 N/mm². Porównując ten wynik do 16,19 /mm² uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie o 42%. W odniesieniu do zaprawy z 0,5% dodatku włókien poliestrowych Nurel ten sam autor uzyskał wytrzymałość na ściskanie 7,51 N/mm², co jest o 54% mniejszą wartością niż dla próbek z dodatkiem grafenu.

del Río Merino (28) w swojej rozprawie doktorskiej dotyczącej zapraw gipsowych z dodatkami spieniającymi - korkiem, włóknami szklanymi i wermikulitem, wykonanymi na wodzie gazowanej uzyskała wytrzymałość 7,36. N/mm², co jest wartością mniejszą o 55% niż wytrzymałość próbek z grafenem. W badaniach przeprowadzonych z białym gipsem z dodatkiem pianki SKW2 oraz z białym gipsem z dodatkiem perlitu uzyskano wytrzymałości, odpowiednio 5,69 N/mm² i 5,75 N/mm², co oznacza mniejsze wytrzymałości na ściskanie od próbek z dodatkiem grafenu o 65%.

5. Wnioski

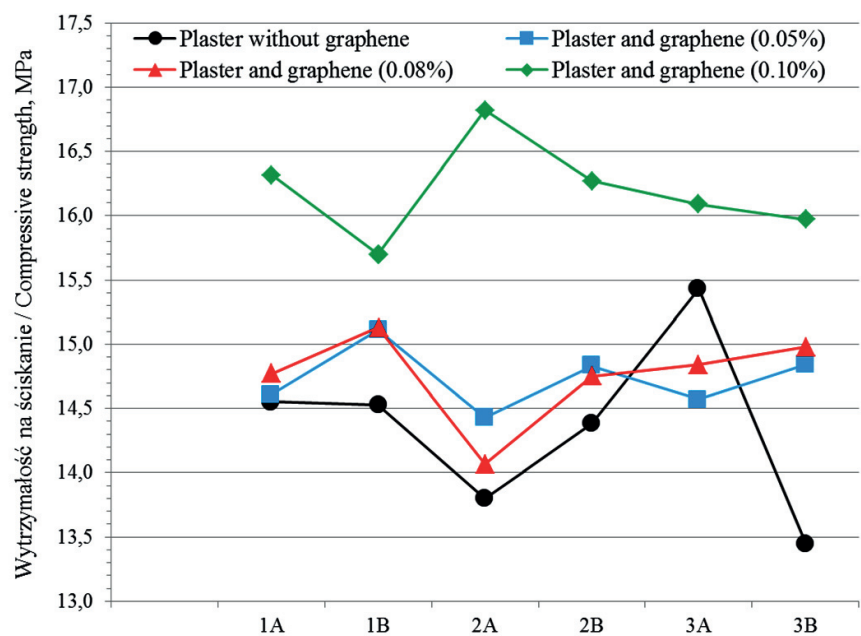
Ogólny wniosek, jaki wylania się z przedstawionych badań, jest taki, że dodatek grafenu do zaczynu gipsowego poprawia wytrzymałość na ściskanie. W badaniach uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie do 16,19 MPa, względem zaczynu wzorcowego. Dla

Mixing and dosages of gypsum plasters with graphene addition

Three batches of nine specimens per batch were prepared to assess the impact on the compressive strength of the mixture, obtained by adding the graphene powder in 0.05 %, 0.08 %, and 0.10 %, in proportion shown in Table 4:

3. Results

The results of the compressive strength of the specimens of the reference gypsum plasters for the batches with graphene proportions of 0.05 %, 0.08 %, and 0.10 % are shown in Table 5.



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie próbek z dodatkiem grafenu i zaczynu wzorcowego bez dodatku.

Fig. 4. The compressive strength of the gypsum samples with graphene addition and reference plaster without the addition

In Fig. 4 the test results of obtained compression strength are presented for gypsum plaster with graphene additions of 0.05%, 0.08%, 0.10%, designated as G1, G2, G3, respectively, and compared with the reference RF gypsum samples, without addition.

4. Discussion

The results analysis is showing clearly that the addition of graphene powder to the plaster in any proportion is increasing the compressive strength – Fig. 4. The best results are obtained for the highest graphene addition of 0.10%, giving a maximum average value of 16.19 N/mm². It means that the compressive strength has been increased by 1.84 N/mm², therefore implying an increase of 12.8%.

Taking into account the highest compressive strength which was obtained with 0.10% addition of graphene powder, equal to 16,19 MPa, we can compare it with the results of other researchers.

porównania, dla zaczynu gipsowego bez dodatków uzyskano średnią wartość 14,35 MPa. Stanowi to wzrost o 12,82% wytrzymałości na ściskanie względem próbki referencyjnej spowodowany 0,10% dodatkiem grafenu do mieszanki.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań wytrzymałości na ściskanie zaczynu gipsowego bez dodatku oraz z dodatkiem grafenu stwierdzono, że dodanie proszku grafenowego powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wzrost ten występuje dla każdego dodatku grafenu.

Uzyskane wytrzymałości są większe w porównaniu z wynikami uzyskanymi w badaniach gipsów z innymi dodatkami, przeprowadzonych przez innych badaczy.

Obecnie, z różnych powodów, grafen nadal jest bardzo droгим materiałem. Jednocześnie na rynku światowym rośnie popyt na grafen. Przedział cenowy na rynku, w zależności od jakości i stopnia czystości grafenu, zwykle waha się od 2 euro za gram (np. ten którego użyto do badań), do 80 euro za gram tlenku grafenu lub nawet 220 euro za gram zredukowanego tlenku grafenu.

Jak wspomniano, w tej pracy zastosowano najtańszy grafen w proszku, czego powodem była użyteczność takiego materiału. Niewielkie ilości dodatku grafenu do zaczynów gipsowych powodują wzrost ceny o około 10% do 15% względem ceny za kilogram zwykłego gipsu. Jednocześnie w badaniach wykazano, że dodatek ten w istotny sposób polepsza właściwości mechaniczne zaczynów gipsowych. W przypadku zastosowania takiej mieszanki do robót tynkarskich można znacząco ograniczyć grubość warstwy tynku i zwiększyć jej twardość, a tym samym zmniejszyć ilość użytego spoiwa gipsowego.

Literatura / References

1. K. Zając, T. Rucińska, A. W. Morawski, M. Janus, Photocatalytic gypsum plasters – studies of air cleaning properties and selected technical parameters, *Cement Wapno Beton*, **24** (1), 10-20 (2019).
2. A. Jamrozik, R. Wiśniowski, S. Stryczek, Effect of graphene oxide on properties of cement slurries, *Cement Wapno Beton*, **23** (1), 59-66 (2018).
3. Intergypsum S.A; Tablicia Group; [on-line];www.intergypsum.com
4. M. Del Rio Merino, New applications of cork in the field of construction, III Encounter Eurocork, Huelva; 2005.
5. F.J. González Madariaga, Doctoral Thesis, Characterization of mixtures of expanded polystyrene (EPS) waste conglomerates with gypsum or plaster, its use in construction; Polytechnic University of Catalonia, U.P.C, 2005.
6. J.A. García Figuerero, Final Master's Project, "The incorporation of the shell of mussels in gypsum, lime and cement", University School of Technical Architecture, Polytechnic University of Madrid, 2011.
7. L. de Villanueva Domínguez, Historical evolution of the construction with plaster. Construction reports. Reports Construction, **56**, n° 493, Superior Council of Scientific Research CSIC - Institute of Construction Sciences Eduardo Torroja, (2004).
8. J.M. Berná Serna, Evaluation of the mechanical properties of mortar additivated with vermiculite gypsum, Doctoral Thesis University Miguel Hernandez, 2013.

Berná (8) in his doctoral thesis on plaster mortars with an organic additive with a delaying effect on the setting process and vermiculite show that for a fixed percentage of 3 ‰ Adifoc additive and vermiculite in percentages of 10%, 20%, 30%, 50% and 70% the compressive strength does not exceed 7.26 N/mm², which is lower than obtained in the presented work of 55%.

García Santos (27) in his doctoral thesis on plaster mortars for 0.3% additive of acrylic fibers (Dolanit), obtained compressive strength of 11.40 N/mm² (average value), comparing to the maximum average compressive strength with graphene additive, our results are higher of 42%. Concerning plaster mortar with 0.5% Polyester Fiber [Nurel], the same author obtained the compressive strength of 7.51 N/mm², which is lower than obtained in the presented work of 54%.

del Río Merino (28) in her doctoral thesis of gypsum plaster and mortar additives with foaming agents, cork, glass fibers, and vermiculite, according to the plaster assays made with carbonated water, obtained the strength of 7.36 N/mm², which is lower than obtained in the presented work of 54.53%. In tests carried out with lightened plaster by adding SKW2 foam, a value of 5.69 N/mm², which is lower than obtained in the presented work by 65%. In trials made of lightened plaster with perlite, the value of 5.75 N/mm², which is lower than obtained in the presented work by 65%.

5. Conclusions

The main general conclusion that emerges from these tests, is that when to the gypsum plaster the graphene powder is added, the compressive strength of the gypsum plaster increases. In our study, we have obtained an increase of compressive strength of up to 16.19 N/mm², caused by graphene powder addition. For comparison, the average value for the plaster with no additives was 14,35 N/mm². This represents an increase of 12.8% in the compressive strength of gypsum plaster, caused by the addition of 0.10% of graphene to the mixture.

From the analysis of the obtained results of the compressive strength tests of gypsum plaster without addition and with the graphene additive, have been established that when to gypsum plaster the graphene powder is added, it causes an increase in the compressive strength. This increase is occurring in any of the proportions in which graphene is added to the reference base plaster.

It is also specifically observed that the results obtained are superior compared to other tests carried out with other additives, used by other researchers.

Although graphene is a very expensive material, still today, for several reasons, such as there are only a few companies worldwide that manufacture this material at the industrial level. Simultaneously, there is an increasing demand in the world market. The price range in the market according to the quality and degree of purity of graphene, usually goes from € 2 for one gram of graphene

9. F. Arredondo, Building materials II: Plaster. Eduardo Torroja Institute of Construction, Madrid, 1961.
10. L. y A. Torres Balbás, Momplet Mínguez. The Hispano-Muslim art. Art- Meeting, 1995
11. Patronato of Alhambra [online], <http://www.alhambra-patronato.es/> , 2018
12. Toledo monumental [online], <http://www.toledomonumental.com/>, (2018).
13. C.J. Saldívar Larré, "The Graphene. Properties and Applications "; Faculty of Sciences and Technologies, University Católica Nuestra Señora de Asunción, Asunción, Paraguay. 2008.
14. Royal Academy of Sciences of Sweden, Nobel Prize [online]. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/; (2010)
15. H. Aoki, M.S. Dresselhaus (ed.), Physics of Graphene, Springer, 2014.
16. C. Hernández Gervacio, Tesis "Graphene: State of the Art ", Center for Research in Advanced Materials, S. C.; CIMAV, México; 2015.
17. A. Valencia Giraldo, "Graphene"; Colombian Magazine of Materials, Colombia, 2011.
18. Prasanna Chandrasekhar, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene, Springer International Publishing editor, Ashwin-Ushas Corporation Marlboro, New Jersey, USA, 2018.
19. Aquagest Levante, S.A.. Group Agbar; [online] www.hidraqua.es/.
20. AENOR. UNE-EN 13279-1:2009: Plasters of construction and conglomerates based on plaster for construction. Part 1: Definitions and specifications.
21. Gypsum technical sheet iberplast; [online] <https://www.placo.es/products/yesos-manuales/iberplast>.
22. A. M. Dimiev, S. Eigler, Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, Wiley, United Kingdom, 2017.
23. C. y O.V. Rodríguez González, "Properties and applications of graphene", Engineering **9** (38), University Autónoma de Nueva León, UANL, México, 2008.
24. Lucasled Smart Savings; technical sheet Grafeno; [online] <http://www.lucasled.es/>.
25. UNE-EN 13279-2:2014 Plasters of construction and binders based on plaster for construction. Part 2: Test methods
26. Camacho, J. Statistics with SPSS for Windows. Madrid, Ed. RA-MA. ISBN 978-84-7897-654-6 (2005).
27. A. García Santos, "Mechanical behavior of gypsum reinforced with synthetic polymers". Doctoral Thesis E.T.S.A. U.P.M., 1988.
28. M. Del Rio Merino, "Elaboration and constructive applications of pre-fabricated panels of lightweight plaster and reinforced with glass fibers and other additives"; Doctoral Thesis E.T.S.A. U.P.M., 1999.

powder, with which this study has been conducted, to € 80/gram of graphene oxide, 220 €/gram of reduced graphene oxide.

As mentioned in this study, graphene powder, which is the cheapest, has been used. The reason why the utility of the use of this material mixed in small quantities with the plaster, represents between 10% and 15% increase in the price of the kilogram of normal plaster. Simultaneously it has been shown in this research that this addition is significantly increasing the mechanical properties of gypsum plasters. When using this mixture in coatings for construction, there will be a reduction in the thickness of the gypsum plaster layer and increasing its hardness, reducing therefore the amount of gypsum mortar to be used.