

УДК 691.3

АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПАНЕЛЬНО-ЛУЧИСТОГО ОБОГРЕВА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ МАТРИЦ

Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Семейкин А.Ю., Гузеева О.Н.
ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: Alexsem.n@gmail.com

В статье рассмотрены и проанализированы аспекты применения, требования к сырьевым материалам, закономерности структурообразования, особенности технологии и рациональные области использования электропроводящих композитов на основе углеродмодифицированных портландцементных матриц с учетом инновационных отечественных и зарубежных разработок. Целью работы является оптимизация электрофизических свойств композитов. Исследованы электрические характеристики композитов гидратационного твердения и материалов, полученных методом полусухого прессования. Установлено, что пороговая концентрация токопроводящего компонента для прессованных композитов равна 0,06 %, а для цементных паст – 0,15 %, превышение которой приводит к сильному возрастанию электрической проводимости вследствие образования сплошных цепочных структур. Уменьшение концентрационного порога происходит за счет снижения водоцементного соотношения в композите. Исследованы концентрационные зависимости энергии активации удельной электрической проводимости дисперсий графита в углеродмодифицированных матрицах.

Ключевые слова: портландцемент, графит, энергия активации удельной электрической проводимости, композиционный материал, электрические нагревательные системы

ASPECTS OF PRODUCTION AND APPLICATION OF MODERN TECHNOLOGIES OF ELECTRICAL SYSTEMS, RADIANT HEATING PANEL BASED ON PORTLAND CEMENT CARBON MODIFIED MATRIX

Lopanov A.N., Fanina E.A., Semeykin A.Y., Guzeva O.N.
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Belgorod, e-mail: Alexsem.n@gmail.com

The article have reviewed and analyzed aspects of the application, the requirements for raw materials, patterns of structure, peculiarity of technology and rational field of application of conductive composites based on Portland cement carbon modified matrixes considering innovative domestic and foreign developments. The aim is to optimize the electrical properties of the composites. The electrical characteristics of the hydration hardening composites and composites obtained by half-dry pressing were investigated. It is found that the threshold concentration of conductive component pressed composites is 0,06 %, and for cement pastes – 0,15 %, the excess of which leads to a strong increase in the electrical conductivity due to the formation of a continuous chain structures. Reducing the concentration threshold occurs by reducing the water-cement ratio in the composite. The concentration dependence of the activation energy of electrical conductivity of graphite dispersions in carbon modified matrixes.

Keywords: portland cement, graphite, the activation energy of conductivity, the composite material, the electrical heating system

Глобальное внедрение инноваций в приоритетные секторы экономики, использование в производстве наукоемких технологий и стимулирование развития высокотехнологичных систем способствуют прогрессивному изменению рынка строительных изделий и конструкций. Поэтому особую значимость приобрели разработки новых конкурентоспособных материалов с заданными функциональными свойствами, применение которых позволит решить проблемы повышения энергетической эффективности многих производственных сфер с использованием импортозамещающих технологий.

Перспективными для промышленного производства являются композиционные материалы на основе различных форм углерода и портландцемента, но в этом на-

правлении не решена задача управления процессами структурообразования в электропроводящих композиционных системах. **Целью исследования** является разработка и изучение свойств электропроводящих композитов на основе модифицированных углеродных наполнителей и матриц с регулируемой структурой. **Научная новизна** предлагаемых решений состоит в систематизации знаний, установлении закономерностей формирования токопроводящей фазы электропроводящих композитов на основе переходных форм углерода, заключающихся в том, что агрегация частиц компонентов, проводящих электрический ток, происходит при определенных пороговых концентрациях дисперсной фазы, влияющих на реологические свойства суспензий,

электрокинетические, электрические, прочностные свойства композитов.

Электропроводящие пасты на основе дисперсий графита и цемента являются высококонцентрированными дисперсными тиксотропными системами с коагуляционно-кристаллизационным типом структуры. Самопроизвольное образование электропроводящих пространственных структур в исследуемых дисперсных системах – следствие характерных для этих систем развитой поверхности и высокой концентрации дисперсной фазы. Процесс агрегирования частиц связующего и электропроводного наполнителя и образования пространственных трехмерных структур в результате непосредственного сцепления частиц дисперсных фаз или их сцепления через равновесную по толщине прослойку жидкой среды сказывается на структурно-реологических и электрических свойствах систем [1].

Высокие эксплуатационные, электрофизические и технико-экономические характеристики предлагаемых композитов наряду с экологичностью и простотой изготовления обуславливают возможность их применения в различных отраслях экономики. На основе электропроводящих композитов могут быть изготовлены электроотопительные элементы зданий, подогреваемые панели и плиты междуэтажных перекрытий, другие конструкционные элементы, используемые в строительстве и различных промышленных отраслях [2]. Мощные композиционные резисторы позволяют снижать кратность перенапряжений в сложных электромагнитных и электромеханических системах, уменьшать токи коротких замыканий, снижать скорость восстанавливаемых напряжений [1–4]. Электропроводящие композиции находят применение в качестве антистатических покрытий и экранов, заземлителей [5, 6].

Материалы и методы исследования

Наиболее эффективной вяжущей системой для получения электропроводящих композитов является портландцемент, обладающий быстрым нарастанием прочности, термической стойкостью, полной воздухо- и водостойкостью в пресной воде и коррозионной устойчивостью. Для получения композитов на основе портландцемента, обладающих стабильной электрической проводимостью независимо от условий окружающей среды, ее характер необходимо изменить с ионного на электронный. Эта задача решается путем введения в состав композиции наряду с традиционными компонентами специальных заполнителей с электронным характером электрической проводимости – электропроводящей фазы [4, 6]. Ее объемная концентрация C должна превышать некоторый минимум (концентрационный порог протекания электрического тока C_0), при котором в объеме мате-

риала образуется коагуляционная структура из дискретных контактирующих частиц электропроводной фазы, что обеспечивает стабильную электрическую проводимость композиции.

В качестве диэлектрического наполнителя используется кварцевый песок с модулем крупности $M_k = 2,0–1,5$. Модифицирующей добавкой является углеродсодержащий компонент – графит, применение которого обуславливается его высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками: инертность; высокие температура начала окисления, тепло- и электропроводность; огнестойкость; экологичность и т.д.

Формирование углеродмодифицированных портландцементных матриц осуществляется методами гидратационного твердения, сухого и полусухого прессования. Основной проблемой в технологии данных композитов является регулирование процессов структурообразования и равномерного распределения электропроводной фазы по объему для обеспечения стабильных электрофизических характеристик материала. Основной причиной неустойчивости электрических характеристик подобранных углероднаполненных портландцементных композитов является превышение оптимального водоцементного соотношения, что приводит к проявлению следующих деструктивных процессов и возникновению неустойчивости электрофизических свойств при длительной эксплуатации [2–4]:

- низкая термическая устойчивость кристаллогидратов цементного камня приводит к их тепловому разрушению и декристаллизации при нагреве до высоких температур;
- образование монослоев с высоким электрическим сопротивлением, что снижает общую электропроводность углеродных цепочек и материала в целом;
- усиление напряжения в структуре затвердевшего материала вследствие образования развитой поровой структуры и усадки при удалении воды в диапазоне температур 150–400 °C.

С целью оптимизации электрофизических характеристик углеродмодифицированных портландцементных матриц исследовали возможность снижения водоцементного соотношения с сохранением высоких эксплуатационных характеристик.

Для оценки электрических свойств композитов гидратационного твердения и полусухого холодного прессования определена удельная электрическая проводимость λ образцов, исследованы температурные и концентрационные зависимости проводимости модельных систем и рассчитаны энергии активации удельной электропроводности.

Образцы композитов гидратационного твердения готовили на основе углеродмодифицированной цементной пасты при водоцементном отношении $B/C = 0,5$. Образцы композитов для полусухого прессования (безводный состав) готовили с добавкой 5 % силикатного связующего и формовали образцы-цилиндры на лабораторном гидравлическом прессе при удельном давлении 5 МПа.

На образцах изучали влияние концентрации токопроводящей фазы на электрические свойства углеродмодифицированных композитов. Измерения электрической проводимости проводили по следующей методике. К торцевой части образцов прикладывали постоянную разность потенциалов 100 В, с помощью микроамперметра М 2018 измеряли силу тока (стро-

или вольт-амперную прямую), рассчитывали сопротивление и по геометрическим параметрам образцов проводили расчет удельной электрической проводимости [1, 3, 5, 6]. Энергию активации электрической проводимости ΔE , [кДж/моль], определяли по тангенсу угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки. Аппроксимация результатов эксперимента методом наименьших квадратов дает линейную зависимость. Коэффициент корреляции составляет 0,91–0,98. Для расчета ΔE по экспериментальным данным использовали интегральную форму уравнения Вант-Гоффа – Аррениуса.

Результаты исследования и их обсуждение

Установлена критическая массовая концентрация графита в цементных пастах, равная 0,15, при которой образуется сплошная трехмерная сетка из контактирующих частиц графита. Это подтверждается данными по измерению электрической проводимости композитов с различной массовой долей графита (рис. 1).

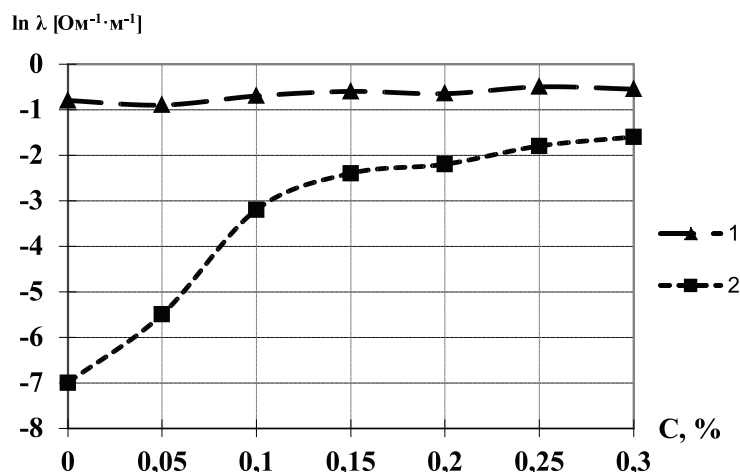


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности цементных паст (1) и образцов затвердевшего цементного камня (2) от массовой доли графита

Рассчитанные значения энергии активации проводимости образцов гидратационного твердения находятся в пределах 6,37–16,35 кДж/моль (рис. 2). С увеличением концентрации токопроводящей фазы наблюдали снижение энергии активации, вследствие возрастания числа контактов между частицами и образования сплош-

ных цепочечных агрегатов по линии тока. В образцах на основе графитов марок ГТ-1 и ГЛ-1 происходит снижение энергии активации с 16,35 до 6,37 кДж/моль в диапазоне массовых долей от 0,2 до 0,4, а в образцах на основе графита марки ГСМ-2 существует максимум энергии активации при массовой доле 0,3.

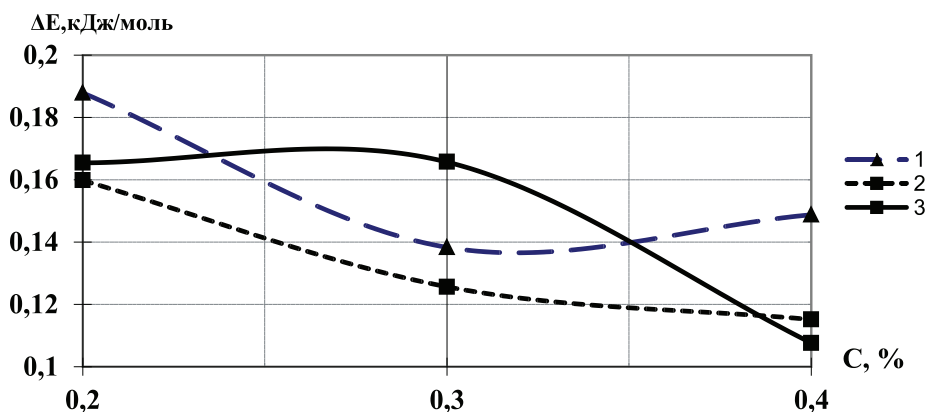


Рис. 2. Зависимость энергии активации от массовой доли графита: 1 – ГТ-1; 2 – ГЛ-1; 3 – ГСМ-2

Результаты определения удельной электрической проводимости дисперсий графита в модельных системах, полученных методом полусухого прессования, представлены в таблице. В исследуемых системах после достижения определенной температуры наблюдается снижение удельных объемных сопротивлений, что свидетельствует об отрицательном температурном коэффициенте, присущем дисперсно-наполненным полупроводниковым материалам.

Полученные результаты показывают, что концентрационный порог элек-

тропроводной фазы в исследуемых прессованных композитах составляет 0,06 %. Электропроводность в диапазоне 0,85–13,11 Ом⁻¹·см⁻¹ наблюдается в модельной системе «цемент – кварц – графит». На основании полученных данных построили график зависимости удельной электропроводности λ от обратной температуры $1/T$ в полулогарифмическом масштабе. Установили, что с повышением массовой доли токопроводящего компонента от 0,06 до 0,2 % кривые сдвигаются к более высоким значениям электропроводности.

Удельная электрическая проводимость дисперсий графита в модельных системах

Содержание графита, масс.	Модельные системы; удельная электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹		
	Цемент – графит	Кварцевый песок – графит	Цемент – кварцевый песок-графит
0,06	0,06 ± 0,12	1,12 ± 0,027	0,85 ± 0,049
0,1	0,87 ± 0,085	6,92 ± 0,089	6,56 ± 0,099
0,15	4,95 ± 0,092	9,95 ± 0,097	8,57 ± 0,043
0,2	6,37 ± 0,097	13,27 ± 0,053	13,11 ± 0,081

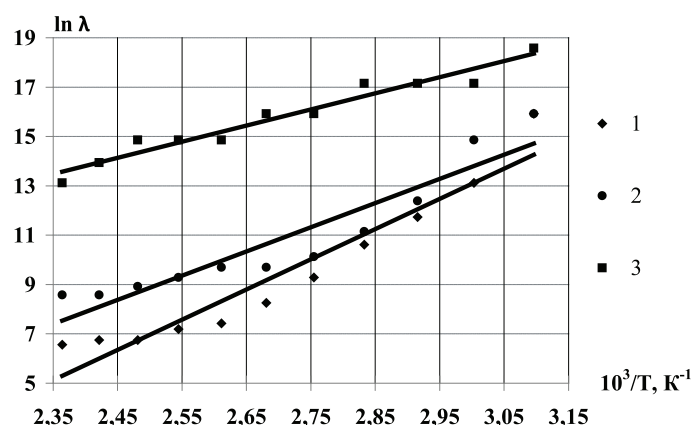


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма электрической проводимости модельной системы цемент – кварц с различной массовой концентрацией графита:
1 – 0,1 %; 2 – 0,15 %; 3 – 0,2 %

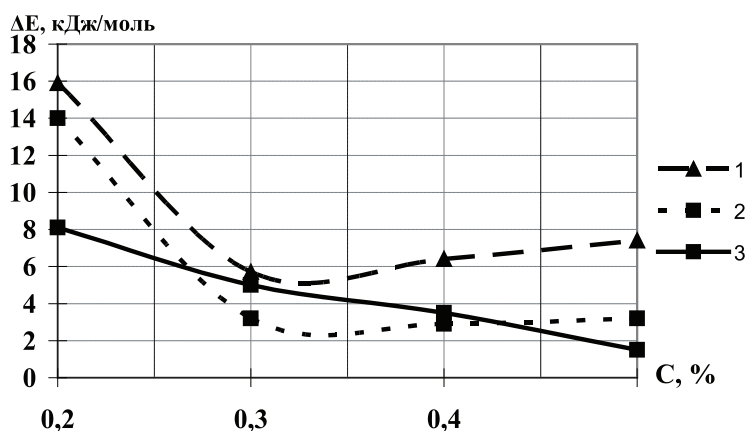


Рис. 4. Зависимость энергии активации электрической проводимости от массовой доли электропроводящей фазы для модельных систем:
1 – цемент – графит; 2 – графит – кварц; 3 – цемент – кварц – графит, $T = 293 \text{ K}$

На кривой в образцах «цемент – графит» существует максимум энергии активации электрической проводимости при массовой доле проводящего компонента 0,06 % (рис. 3).

Оптимальная массовая доля графитового наполнителя находится в пределах до 20 %, увеличение которой нецелесообразно ввиду незначительного изменения электрических характеристик композита. При концентрациях дисперсной фазы графита меньше 0,06 (масс.) агрегация частиц в цементно-кварцевом композите не происходит. Используемый в работе метод полусухого прессования обеспечивает оптимальное распределение проводящего компонента и степень уплотнения образцов. Такая технология формования композиционной смеси позволяет снизить капитальные затраты за счет уменьшения концентрации электропроводящей фазы при сохраненных качественных характеристиках продукции.

Выводы

Производство композитов на основе углеродмодифицированных портландцементных матриц решает задачу получения электропроводящих материалов строительного назначения из доступных, не дефицитных компонентов, обладающих такими свойствами, как простота конструкции, доступность сырьевых материалов, безопасность в эксплуатации, а также совместимость с системами обеспечения жизнедеятельности человека. Благодаря стабильным электрофизическим свойствам осуществляется возможность автоматического регулирования тепловых потоков в объеме материала.

Установлено, что пороговая концентрация токопроводящего компонента для прессованных композитов равна 0,06 %, а для цементных паст – 0,15 %, превышение которой приводит к сильному возрастанию электрической проводимости вследствие образования сплошных цепочных структур. Уменьшение концентрационного порога происходит за счет снижения водоцементного соотношения в композите.

Работа выполнена в рамках гранта № Б1-26/12 от 10.04.2012 г., действующего с 10 апреля 2012 г. по 31 декабря 2014 г.,

в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг. по теме «Разработка функциональных электропроводящих строительных композитов на основе силикатов и различных форм углерода для низкотемпературных электронагревательных систем».

Список литературы

1. Бернацкий А.Ф. Электрические свойства бетона. – М.: Энергия, 1980. – 208 с.
2. Горелов В.П. Низкотемпературные нагреватели из композиционных материалов в промышленности и быту. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 208 с.
3. Лопанов А.Н., Семейкин А.Ю., Фанина Е.А. Реология электропроводящих цементных паст и дисперсий графита // Цемент и его применение. – 2009. – № 5. – С. 110–112.
4. Семейкин А.Ю., Фанина Е.А. Температурные закономерности электрической проводимости гетерогенных систем на основе дисперсий графита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2008. – № 3. – С. 15–17.
5. Фанина Е.А., Кальчев Д.Н. Исследования электрической проводимости композитов углеграфитовых материалов и титаната бария в технологии функциональных материалов и изделий строительного назначения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2013. – № 1. – С. 30–32.
6. Chung D.D.L. Electrically conductive cement-based materials // Adv. Cem. Res. – 2004. – Vol. 16, № 4. – P. 167–176.

References

1. Bernatskiy A.F. Elektricheskie svoystva betona. Moscow, Energiya, 1980. 208 p.
2. Gorelov V.P. Nizkotemperaturnye nagrevateli iz kompozitsionnykh materialov v promyshlennosti i bytu. Moscow, 1995. 208 p.
3. Lopanov A.N., Semeykin A.YU., Fanina E.A. Tsement i ego primeneniye, 2009, no. 5, pp. 110–112.
4. Semeykin A.YU., Fanina E.A. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2008, no. 3, pp. 15–17.
5. Fanina E.A., Kalchev D.N. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2013, no. 1, pp. 30–32.
6. Chung D.D.L. Electrically conductive cement-based materials // Adv. Cem. Res. 2004. Vol. 16, no. 4. pp. 167–176.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор Института строительного материаловедения и техносферной безопасности, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Дунаев В.А., д.г.-м.н., профессор, заведующий отделом геологии и геоинформатики ОАО «ВИОГЕМ», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 19.12.2014.