УДК 666.9.03: 666.9.017

РЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОКОПРОВОДЯЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ ГРАФИТА

Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Гузеева О.Н.

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: ox.guzeeva@yandex.ru

Настоящая статья посвящена исследованию влияния удельной поверхности кварцевого песка, содержания пластифицирующих добавок и графита на реологические и электрофизические характеристики строительных смесей, применяемых в технологии систем электрического обогрева. Установлен порог электрической перколяции дисперсий графита в резистивных композитах гидратационного типа твердения на цементном вяжущем. Установлено, что диспергирование кварцевого песка в процессе механической активации приводит к снижению максимальной электрической проводимости углеродных дисперсий в резистивном материале, вследствие увеличения диэлектрической прослойки между контактирующими токопроводящими частицами. Исследованы закономерности проявления тиксотропности цементно-песчаных суспензий в зависимости от массовой концентрации токопроводящей фазы. При увеличении содержания графита наблюдается снижение тиксотропного эффекта за счет разрушения коагуляционных структур. Присутствие полиэфиркарбоксилатного пластификатора обеспечивает снижение предельного напряжения сдвига, что позволяет снизить водоцементное отношение на 15–25 % с сохранением электрических параметров нагревательных систем.

Ключевые слова: электрическая перколяция, тиксотропия, строительные смеси, механическая активация, графит

RHEOLOGICAL FEATURES AND ELECTRICAL CONSTRUCTION CONDUCTIVE MIXTURES BASED GRAPHITE DISPERSIONS

Lopanov A.N., Fanina E.A., Guzeeva O.N.

Belgorod State Technological University after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: ox.guzeeva@yandex.ru

This article is devoted to the study of influence of the specific surface area of the quartz sand, the content of plasticizing additives and graphite on the rheological and electrical properties of building mixtures used in the technology of electric heating systems. Installed electrical percolation threshold graphite dispersions in resistive type composites hydration hardening cement binder. It is found that the dispersion of the silica sand in the process of mechanical activation reduces the maximum electric conductivity of the carbon dispersion in the resistive material, the dielectric layer due to an increase in contact between the conductive particles. The regularities of manifestation of thixotropic cement-sand suspensions depending on the mass concentration of the conductive phase. By increasing the graphite content of a decrease in a thixotropic effect to the destruction of coagulation structures. Poliefirkarboksilatnogo presence of the plasticizer reduces the limit shear stress, thus reducing the water-cement ratio of 15–25 % while maintaining the electrical parameters of heating systems.

Keywords: electrical percolation, thixotropy, mortars, mechanical activation, graphite

Применение резистивных композиционных материалов в системах электрического отопления позволяет увеличить энергоэффективность обогрева, обеспечить защиту окружающей среды, снизить эксплуатационные затраты и создать комфортную среду для жизнедеятельности человека. По оценкам специалистов, 25–35 % всех энергоресурсов РФ тратится на отопление, при этом прямые потери достигают 30 % (в развитых странах всего около 2 %) [2, 6]. При этом значительные потери связаны с эксплуатацией устаревших и малоэффективных котельных, с большой протяженностью и неудовлетворительной изоляцией теплотрасс, плохой теплозащитой подъездов зданий и отсутствием у населения мотивации к экономии тепла из-за отсутствия системы учета и контроля потребляемой тепловой энергии. Известно, что по эксплуатационным показателям и характеристикам стационарное прямое электроотопление оказывается предпочтительнее традиционного централизованного [2, 8].

Перспективными для промышленного производства являются резистивные материалы гидратационного типа твердения на основе переходных форм углерода, но в этом направлении сложной задачей является регулирование электрофизических характеристик электропроводящих структур и обеспечение их стабильности. Целью исследования является оптимизация реотехнологических и электрофизических свойств резистивных композитов на основе графита.

Формирование свойств композита на цементном вяжущем начинается с приготовления, укладки и затвердевания строительной смеси. Эти операции определяют качество изделий и систем. Поэтому необходимо исследовать свойства смеси, их зависимость от внешних факторов, управлять процессами приготовления, укладки и затвердевания смеси. Наиболее важным свойством строительной смеси является удобоукладываемость, отражающая способность растекаться и принимать заданную форму, сохраняя при этом монолитность и однородность

Материалы и методы исследования

Выбор портландцемента в качестве гидравлического вяжущего обоснован его следующими преимуществами: быстрым нарастанием прочности, термической стойкостью, полной воздухо- и водостойкостью в пресной воде и коррозионной устойчивостью. Используемый в работе диэлектрический наполнитель – кварцевый песок с модулем крупности 1,2. Для обеспечения стабильной электрической проводимости с электронным характером в цементно-песчаную композицию вводили графит в качестве электропроводящей фазы, образующей коагуляционную структуру из дискретных контактирующих частиц, проводящих электрический ток.

Для исследования эксплуатационных характеристик токопроводящих смесей на основе переходных форм углерода использовались методы рентгенофазового анализа, лазерной дифракции, электронной микроскопии, реометрии, калориметрического и титриметрического анализа. По стандартным методикам проводили расчетно-экспериментальное определение электрических и прочностных свойств материалов. Реотехнологические характеристики определяли на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 (Германия) при однородном сдвиге исследуемых систем в узком зазоре между коаксиальными цилиндрами в интервале скоростей сдвига от 0 до 100 $с^{-1}$. Анализ реологии выполняли по известным моделям и законам. Использовали также метод математического планирования эксперимента со статистической обработкой результатов и стандартные испытания согласно требованиям нормативных документов.

Результаты исследования и их обсуждение

Химическое модифицирование и механическая активация поверхности диэлектрической фазы оказывает существенное влияние на модель электрической перколяции и реотехнологические особенности резистивного материала [3, 7, 10]. С целью регулирования эксплуатационных характеристик резистивных материалов на основе разработанных составов произвели механическую активацию кварцевого песка в шаровой планетарной мельнице РМ 100 в течение различных временных интервалов до удельной поверхности 389 $м^2$/кг. Выбор помольного агрегата обоснован его эффективной активирующей способностью.

Для определения электрофизических характеристик резистивных композитов на основе токопроводящих сухих смесей на цементном вяжущем проводили исследование удельной электрической проводимости ($\lambda_{уд}$) дисперсий графита. Установлено, что порог электрической перколяции для систем гидратационного твердения «цементный камень – графит» составляет 0,15 мас. (рис. 1), при достижении которого в структуре композита происходит протекание электрического тока. Введение в состав смесей поверхностно-активных веществ приводит к увеличению максимальной проводимости графита в материале. Полиэфиркарбоксилатная добавка (Melflux 2651 F) способствует эффективному повышению электрических характеристик относительно Реламикс М2 и ПФМ-НКЛ.

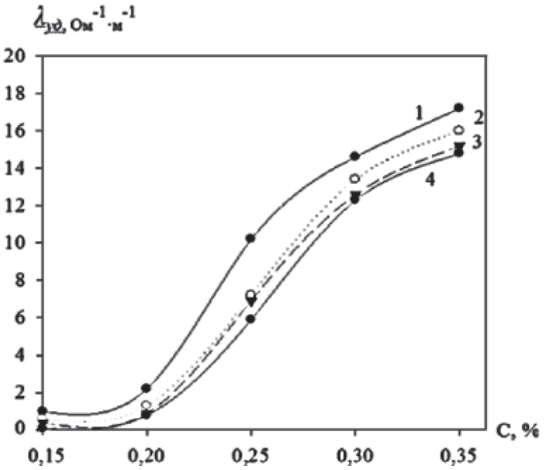


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной электрической проводимости дисперсий графита при содержании 0,05% (мас.) добавок: 1 – Melflux 2651 F; 2 – Реламикс М2; 3 – ПФМ-НКЛ; 4 – без добавок

Установили закономерности изменения электрофизических характеристик цементно-песчаных композитов на основе дисперсий графита, заключающиеся в снижении удельной электрической проводимости углеродных дисперсий от 9,8 до 0,18 $Ом^{-1}·м^{-1}$ при добавлении механоактивированного кварцевого песка с удельной поверхностью от 151 до 389 $м^2$/кг соответственно (рис. 2), вследствие увеличения диэлектрической прослойки между контактирующими токопроводящими частицами.

Для описания поведения токопроводящей смеси в установившемся режиме деформирования определили ее реотехнологические характеристики. Согласно методике НИИЖБ установили минимальное содержание пластифицирующих добавок, при котором достигается максимальное значение расплыва мини-конуса [1, 4, 5].

Установили, что применение полиметиленнафталинсульфокислотного пластификатора нецелесообразно ввиду его низкого пластифицирующего эффекта, поэтому для дальнейшего исследования использовали добавки Реламикс М2 и Melflux 2651 F.

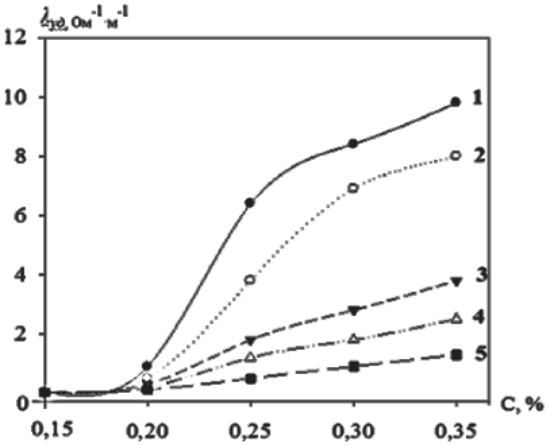


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности графита в системе с механоактивированным песком с удельной поверхностью: 1 – 151 м²/кг; 2 – 189 м²/кг; 3 – 255 м²/кг; 4 – 297 м²/кг; 5 –389 м²/кг

С целью установления влияния удельной поверхности кварцевого песка, массовой концентрации электропроводящей фазы, химической основы пластифицирующих добавок на реотехнологические характеристики смесей суспендировали составы при оптимальном водоцементном отношении и содержании пластификаторов.

Исследование реологических характеристик суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RN 4.1. Установили, что кривые течения исследуемых суспензий при массовой концентрации графита 0,1–0,25 образуют петлю гистерезиса при прямом и обратном измерении реологических характеристик, что характерно для типичных тиксотропных систем. При содержании углеродсодержащей добавки от 0,3 до 0,35 характер течения изменяется, наблюдается плавный переход от тиксотропии к реопексии, при концентрации 0,4% – стабильная реопексия.

Для оценки количественной характеристики тиксотропного эффекта определили площадь тиксотропности *A* при различных массовых концентрациях графита, которая отражает энергию, отнесенную к объему опытного образца суспензии, подвергнутого сдвигу. *A* отражает величину энергии, необходимую для разрушения тиксотропной структуры:

$$A = \tau \cdot \gamma, \text{ Па} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Методом петель гестерезиса установлено, что при увеличении массовой концентрации графита от 0,1 до 0,35 площадь тиксотропии уменьшается от 200 до 56,3 Па·с⁻¹ за счет разрушения коагуляционных структур (рис. 3).

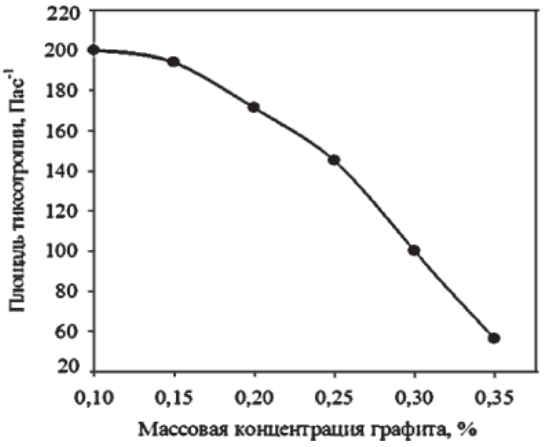


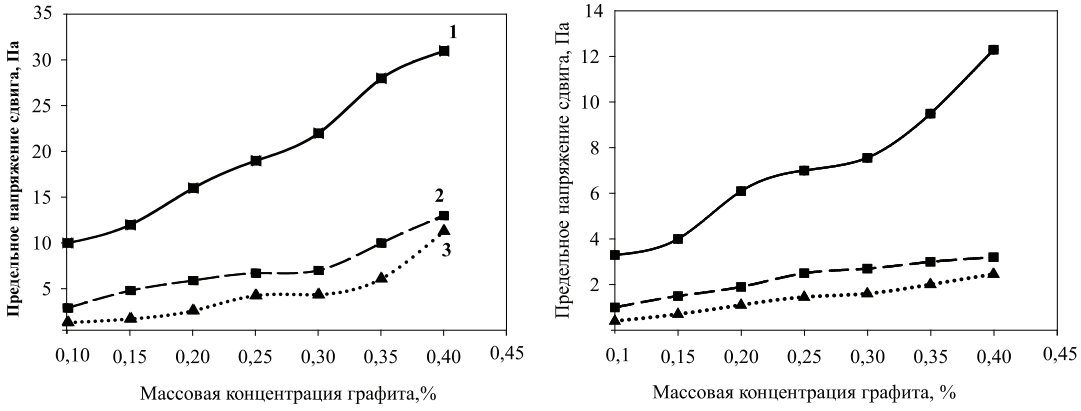
Рис. 3. Зависимость площади тиксотропности от массовой концентрации графита

На процесс изменения предельного напряжения сдвига смеси влияют текучесть цементного теста, состав вяжущего, тип заполнителя, водоцементное отношение и др. Данный показатель относится к важнейшим физико-механическим характеристикам, определяющим агрегативную устойчивость смеси [4, 5, 9]. Для определения предельного напряжения сдвига концевые участки зависимости логарифма вязкости от предельного напряжения сдвига интерполировали линейной зависимостью. Точка пересечения линий соответствует предельному напряжению сдвига, при котором структура суспензии полностью разрушается.

Для оптимизации эксплуатационных характеристик электропроводящей смеси в ее состав вводили механоактивированный кварцевый песок Корочанского месторождения, помол которого производили в шаровой планетарной мельнице в течение определенных временных периодов. Использование молотого песка увеличивает водоцементное отношение, влияющее на объем и строение жидкой фазы, развитие сил сцепления, устойчивость и подвижность системы. При увеличении дисперсности кварцевого наполнителя возрастает энергия внутреннего сцепления за счет действия межмолекулярных и адгезионных сил, уменьшается толщина водных прослоек и повышается структурная вязкость смеси. Поэтому для исследования реологических характеристик смеси с механоактивированным песком , удельная поверхность которого изменялась от 150 до 389 м²/кг, варьировали содержание воды и вводили пластифицирующие добавки для обеспечения постоянного расплыва миниконуса (таблица).

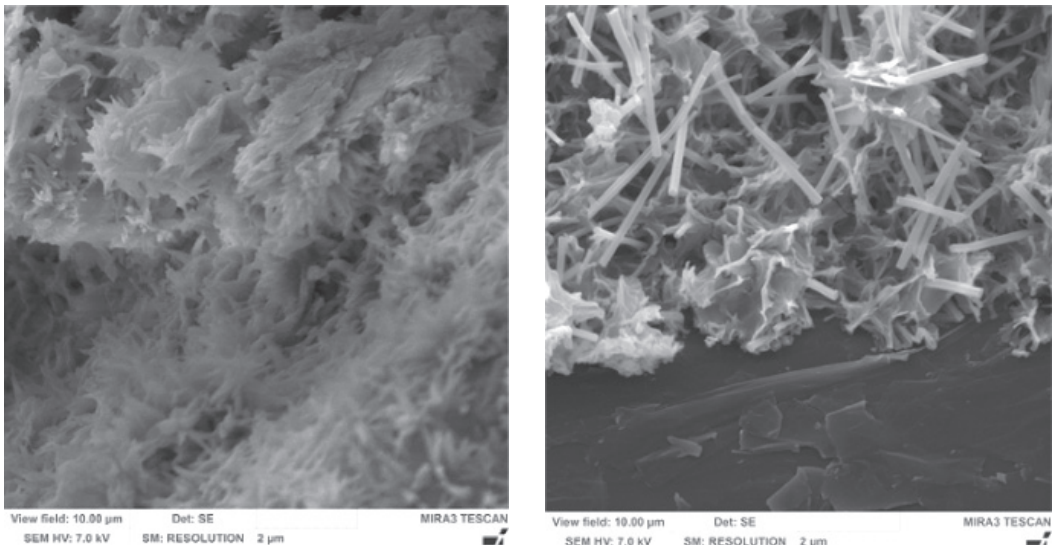
Изменение предельного напряжения сдвига цементно-песчаных систем от удельной поверхности кварцевого песка

Показатель	Удельная поверхность кварцевого песка $S_{уд}$, м²/кг					
	139 (исх.)	151	189	255	297	388
При массовой концентрации графита 0,1 %						
τ_0, Па	10,1	8,42	6,74	4,93	3,11	2,52
В/Ц	0,33	0,4	0,44	0,5	0,54	0,6
При массовой концентрации графита 0,2 %						
τ_0, Па	16,05	14,92	11,56	8,33	6,11	4,97
В/Ц	0,38	0,5	0,55	0,59	0,62	0,65
При массовой концентрации графита 0,3 %						
τ_0, Па	22,12	18,66	13,15	10,21	7,56	6,86
В/Ц	0,43	0,55	0,58	0,63	0,66	0,7
При массовой концентрации графита 0,4 %						
τ_0, Па	31,21	27,36	22,78	15,45	12,31	10,54
В/Ц	0,48	0,6	0,64	0,69	0,7	0,72



а б

Рис. 4. Зависимость предельного напряжения сдвига цементно-песчаных систем от массовой концентрации графита с добавлением исходного (а) и высокодисперсного (б) песка: 1 – без пластифицирующих добавок; 2 – с добавкой Melflux 2651 F; 3 – Реламикс М2



а б

Рис. 5. Микроструктура резистивных композиционных материалов с исходным (а) и механоактивированным (б) песком

Установлено, что увеличение массовой концентрации графита от 0,1 до 0,4% при использовании исходного кварцевого песка с $S_{уд}$ = 139 м²/кг приводит к повышению предельного напряжения сдвига τ_0 от 10,1 до 31,2 Па за счет уменьшения толщины водных прослоек (рис. 4).

Исследование микроструктуры образцов на сканирующем электронном микроскопе показало, что структура резистивных композитов с механоактивированным кварцевым песком имеет более выраженную форму, морфология новообразований значительно отличается от морфологии образцов с исходным песком (рис. 5).

Заключение

Для обеспечения стабильности эксплуатационных характеристик полученных материалов решена проблема регулирования их реотехнологических и электрофизических характеристик. Предложенные в статье решения дают возможность получать электропроводящие композиционные материалы с заданным распределением электропроводящих кластеров с переносом заряда в объеме цементной матрицы и возможностью автоматического регулирования тепловых потоков нагревательной системы.

Установлено, что порог электрической перколяции для систем гидратационного твердения «цементный камень – графит» составляет 0,15 (мас.), при достижении которого в структуре композита происходит протекание электрического тока. Введение в состав смесей поверхностно-активных веществ приводит к увеличению максимальной проводимости графита в материале. При добавлении механоактивированного кварцевого песка происходит значительное снижение удельной электрической проводимости углеродных дисперсий, вследствие увеличения диэлектрической прослойки между контактирующими токопроводящими частицами.

Использование механоактивированного кварцевого песка также оказывает существенное влияние на поведение цементной системы на стадии коагуляционного структурообразования, позволяет повысить разжиженность цементного теста и значительно снизить τ_0. Применение пластифицирующих добавок приводит к уменьшению величины предельного напряжения сдвига и трения между движущимися слоями.

Список литературы

1. Белецкая В.А. Исследование реологических свойств силикатных дисперсных систем // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2007. – Т. 5. – № 5. – С. 102–105.

2. Горелов В.П., Горелов С.В., Данилов Г.А., Манчук Г.Р. Применение электрических неоднородных композитов в электросетевых конструкциях: монография. – М.: Директ-Медиа, 2016. – 359 с.

3. Жерновский И.В.,Строкова В.В., Бондаренко А.И. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 56–58.

4. Матвеева В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Реология структурированных дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 393–397.

5. Низина Т.А., Балбалин А.В. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 2. – С. 149–154.

6. Кирпичникова И.М., Файда Е.Л., Усков А.Ю., Никонова Т.Ю. Повышение качества регулирования систем электроотопления // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 37. – С. 87–89.

7. Попельнюхов С.Н., Железняк А.Р., Шубин К.С., Передреев М.А. Преимущества и особенности механоактивации сырьевых материалов при производстве сухих строительных смесей // «ALITinform» международное аналитическое обозрение. – 2011. – № 4 (1). – С 72–78.

8. 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.

9. Строкова В.В., Везенцев А.И., Колесников Д.А., Шиманская М.С. Свойства синтетических нанотубулярных гидросиликатов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 4. – С. 30–34.

10. Ядыкина В.В., Траутваин А.И. Влияние активности наполнителей из техногенного кремнеземсодержащего сырья на прочность цементных систем // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 5. – С. 174–179.