

Ověření využitelnosti odpadů jako náhrady elektricky vodivých plniv v cementových pastách

Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Lenka MÉSZÁROSOVÁ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 95, 63500 Brno

e-mail: vit.cerny@vut.cz

Souhrn

Předložený článek se věnuje hlavním parametrům elektricky vodivých cementových past s příměsí primárního a odpadního grafitu. V rámci experimentálního ověřování byly testovány receptury s náhradou cementu vybranými typy grafitů v podílu 0 – 19 % hm. Jednalo se o primární přírodní grafit Supragraphite C 63 a odpadní grafit „Odpad vysavač“, získávaný odsáváním z výrobních prostor. Postupné zvyšování obsahu grafitů ve směsi umožňuje snižování elektrické rezistivity. Vyšší zastoupení jemných částic v odpadním grafitu umožnilo dosažení nižších hodnot elektrické rezistivity a při 19% náhradě cementu dosažení perkolační prahu. Příměs obou grafitů snižuje objemovou hmotnost a poměrně výrazně pevnost v tlaku. Pozitivní efekt má příměs grafitů na pevnost v tahu ohybem. Obecně lze konstatovat, že odpadní grafit „Odpad vysavač“ zaznamenal nižší rezistivitu při vyšších pevnostech a lze tak považovat za vhodnou náhradu srovnatelného primárního plniva Supragraphite C 63.

Klíčová slova: Elektricky vodivý kompozit, grafit, odpad, perkolační práh.

Úvod

Beton je dielektrický, vysoce heterogenní materiál. Je velmi obtížné rozlišit elektrické vlastnosti různých složek, jako je hydratovaná cementová pasta, skelet kameniva a mezifázová přechodová zóna. Elektrický odpor betonu je ovlivněn různými faktory, včetně spojitosti pórů, pórovitosti, vodivosti pórového roztoku, obsahu vlhkosti, teploty a dalších.¹⁻³

Vysoký měrný elektrický odpor betonu a dalších silikátových materiálů potvrdili různí autoři. Elektrický odpor betonu vysušeného na volném vzduchu byl naměřen v řádech $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Pro nasycený beton jsou uváděny hodnoty elektrického odporu $10^6 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.⁴

Obecně lze říct, že cementové kompozity dovolují mírný pohyby elektronů v důsledku přítomnosti vlhkosti. Na přirozenou elektrovodivost silikátových kompozitů má vliv objem a druh kameniva. Elektrovodivost kompozitů se snižuje s nárůstem objemu kameniva v betonu. Značný účinek na množství vodivých iontů rozpuštěných v pórovém roztoku může mít adsorpce alkálií na povrchu kameniva. Některé vodivé ionty mohou být extrahovány z kameniva a rozpuštěny do pórového roztoku, tím rovněž zvyšovat elektrickou vodivost betonu. Malta je špatným elektrickým vodičem, zejména za sucha jsou její podmínky použití v elektrických aplikacích omezené.⁵⁻⁸

Perkolační práh

Perkolační práh udává takové množství funkčního plniva, při kterém se vytváří dostatečně propojená vodivá síť přímo se dotýkajících částic a kompozit se stává vodičem elektrického proudu. Perkolační práh je vyjádřen v objemových % použitého funkčního plniva z celkového množství hmoty. Je závislý na druhu funkční příměsi, na její struktuře, chemickém složení a poměru délek částic k jejich šířce. Závislost rezistivity na množství funkčního plniva se bude dále výrazně měnit v závislosti na tvaru částic. Je známo, že při použití vodivých plniv v podobě vláken s vysokým poměrem stran je potřeba menšího množství plniva než při použití plniv se zrny kulovými. Z pohledu velikosti částic, bylo zjištěno, že jemnější grafit snižuje perkolační práh a zlepšuje elektrickou vodivost při nižších dávkách.⁹ Z hlediska

výroby spolehlivého elektricky-vodivého materiálu je třeba volit množství plniva za perkolačním prahem. Lze tak s větší jistotou zaručit dobrou elektrickou vodivost při opakované výrobě kompozitního materiálu stejného složení. V materiálech s obsahem funkčních plniv za perkolačním prahem převládá přímé kontaktní vedení. Je to způsobeno spojitou trojrozměrnou sítí tvořenou vodivými částicemi v přímém kontaktu. U materiálů s obsahem vodivých částic, které perkolační práh nepřekračují, je elektrická vodivost nižší. Je to způsobeno podílem tunelového a skokového způsobu vedení elektrického proudu, neboť se některé částice přímo nedotýkají.¹⁰

Grafit

Grafit je jedna ze dvou nejběžněji přirozeně se vyskytujících modifikací uhlíku. Grafit je krystalickou formou uhlíku s atomy uspořádanými do hexagonální struktury, tedy orbitální hybridizace sp^2 . V této formě se vyskytuje v přírodě a za standardních podmínek je nejstabilnější formou uhlíku. Druhou běžnou formou uhlíku je diamant s hybridizací sp^3 .¹⁰⁻¹³

Má excelentní tepelné vlastnosti a dobré elektrické vlastnosti, k přenosu elektrického náboje může docházet pomocí volných elektronů přítomných v kovalentní vazbě. I přesto, že k přenosu elektrického náboje dochází převážně ve směru roviny vrstev, jsou i vločkové a prachové grafity dobrými elektrickými vodiči.¹¹⁻¹³

Fyzikálně-mechanické parametry elektricky vodivých kompozitů

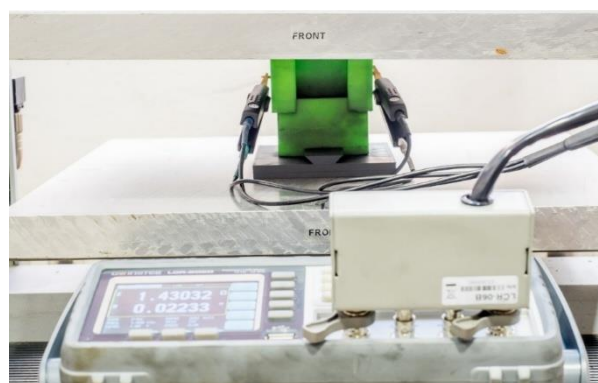
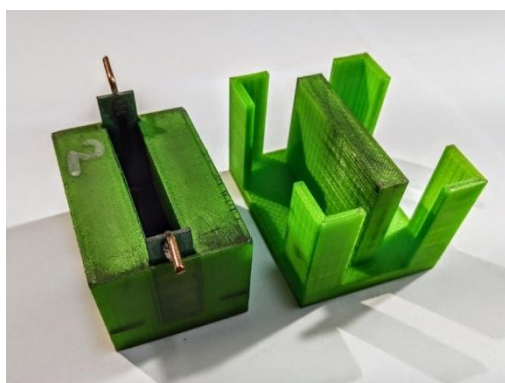
Zvyšování podílu grafitu v cementovém kompozitu snižuje její objemovou hmotnost. To následně přímo způsobuje snížení jejich pevnosti v tlaku. Prokázáno je ale také zvýšení zejména pevnosti v tahu ohybem, způsobené vločkovitým tvarem grafitových částic. Izostatické rozložení grafitu v cementové hmotě může zlepšit přenos napětí, jak ukazují jiné studie s grafitem.¹⁴

Experimentální část

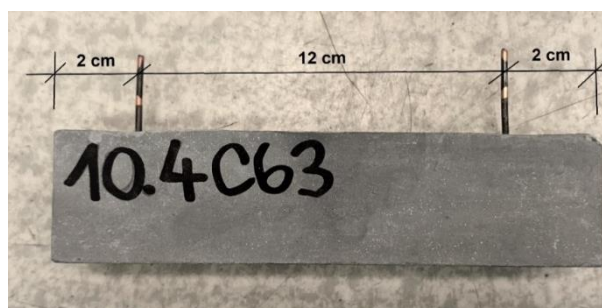
Metodické postupy

Velikost a distribuce částic byla pro plniva s převažujícím podílem částic větších než 0,063 mm zjišťována nejprve na sítích, dle normy ČSN EN 933-1. Podsítný zbytek těchto plniv byl následně analyzován laserovou difrakční analýzou provedenou dle normy ISO 13320:2009. U všech plniv byla zkouška nasákavosti provedena podle normy pro pórovitá kameniva ČSN EN 13055 (D). Veškeré tyto zkoušky byly provedeny vždy 3x pro daný typ vzorku.

Pro měření impedance plniv byl použit přípravek, zhotovený pomocí polymerního 3DP (viz obrázek 1). Přípravek je výsledkem postupného vývoje s cílem zajistit plynulé a rovnoměrné hutnění vzorku při současném měření impedance pomocí vložených elektrod. Do přípravku byly vloženy elektrody s pozlacenou elektricky vodivou plochou 1 cm^2 . Přípravek byl naplněn předepsaným množstvím materiálu a následně bylo v lisu vyvozeno napětí. Jako maximální síla, kterou je zatížen přípravek s vodorovnou plochou 6 cm^2 , byla na základě řady experimentů zvolena 250 N. Ta vyvolá v suché směsi napětí 420 kPa. Toto napětí zajistí dostatečné zhutnění směsi tak, aby bylo dosaženo reprezentativních a stabilních výsledků. Při experimentálním ověřování cementových past s příměsí grafitů byla vytvářena tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160\text{ mm}$. Tělesa pro stanovení elektrického odporu byla opatřena dvěma měděnými elektrodami (viz obrázek 2). Stanovení rezistivity zkušebních vzorků po 28 dnech zrání bylo provedeno podle ČSN EN IEC 62561-7. Pro měření bylo využito zařízení GW Instek LCR-6020. Pro stanovení perkolačního prahu byl zaveden Faktor SZR, který vyjadřuje, kolikrát je rezistivita na začátku zvoleného intervalu větší než rezistivita na konci intervalu. Na zkušebních tělesech po 28 dnech zrání byly zkoušeny základní mechanické parametry. Byla zjišťována objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Pevnost v tahu za ohybu byla zkoušena dle ČSN EN 12390-5. Pevnost v tlaku byla zkoušena dle ČSN EN 12390-4. Dynamický modul pružnosti byl stanoven dle normy ČSN EN 14146.



Obrázek 1: Přípravek PTP6 pro měření impedance sypkých materiálů s umístěnými elektrodami, rozložený (vlevo), při zkoušce v lisu (vpravo)



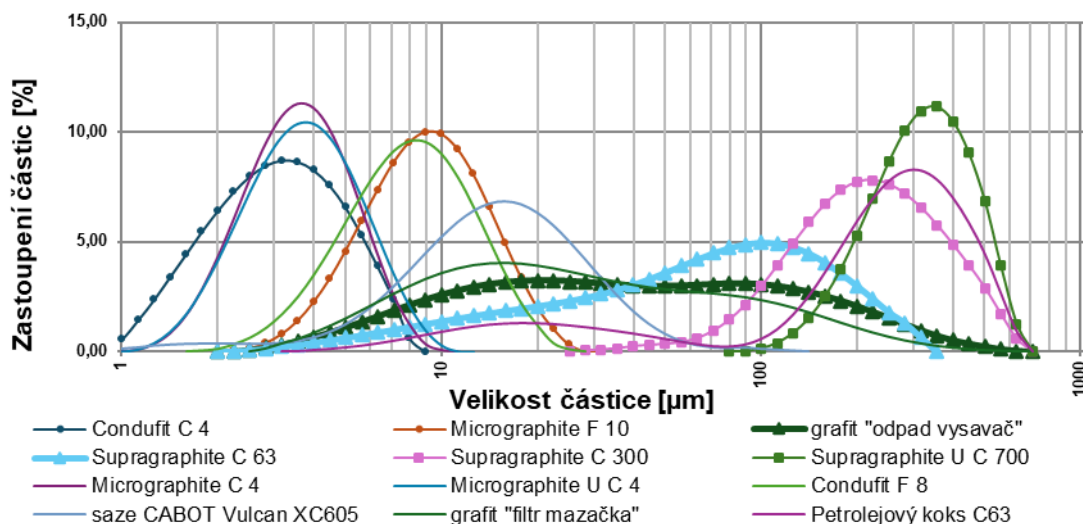
Obrázek 2: Měření impedance v cementových pastách, měděná elektroda (vlevo), rozmístění elektrod ve vzorku (vpravo)

Analýza surovin

Jako pojivo byl uvažován cement portlandský CEM I 42,5 R (Mokrý) s rezistivitou (měrným elektrickým odporem) při napětí 420 kPa na hodnotě 5.360.000 [$\Omega \cdot \text{cm}$]. Většinu uvažovaných elektrovodivých plniv tvoří různě hrubé grafitové vločky a prachy od jihočeské firmy Epinikon a.s. Výjimku tvoří speciální elektricky vodivé saze od americké firmy Cabot Corporation, která je světovou špičkou ve výrobě pokročilých materiálů a surovin pro nejrůznější odvětví průmyslu. Na následujících grafech jsou uvedeny hlavní sledované vlastnosti všech uvažovaných plniv, ze kterých byl proveden výběr dvojice nejvhodnějších pro další fázi řešení.

Z uvedených elektricky vodivých plniv byl vybrán jako referenční Supragraphite C 63 a jako alternativa byla vybrána odpadní směs grafitů Odpad vysavač. Oba zástupci mají obdobnou zrnitost (viz obrázek 3 a tabulka 1), nasákavost a rezistivitu (viz obrázek 4 a 5) a budou v další fázi míseny společně s cementem, sledována schopnost dosažení perkolačního prahu a stanoveny základní mechanické vlastnosti.

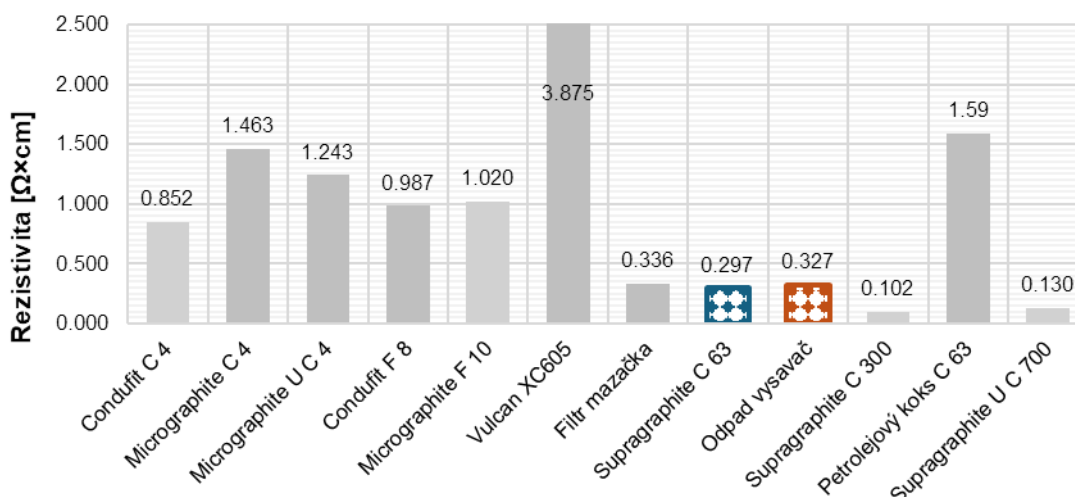
Supragraphite C 63 je vločkový přírodní grafit. Podle výrobce je maximálně 10 % částic Supragraphitu C 63 nad 63,0 μm . Odpad vysavač je označení pro odpadní směs přírodních i syntetických grafitových materiálů. Směs je získávána pravidelným vysáváním výrobních prostor. Obsahuje blíže nespecifikované množství nečistot, které neobsahují vysoký podíl uhlíku. Obsah uhlíku a velikost částic není producentem garantována.



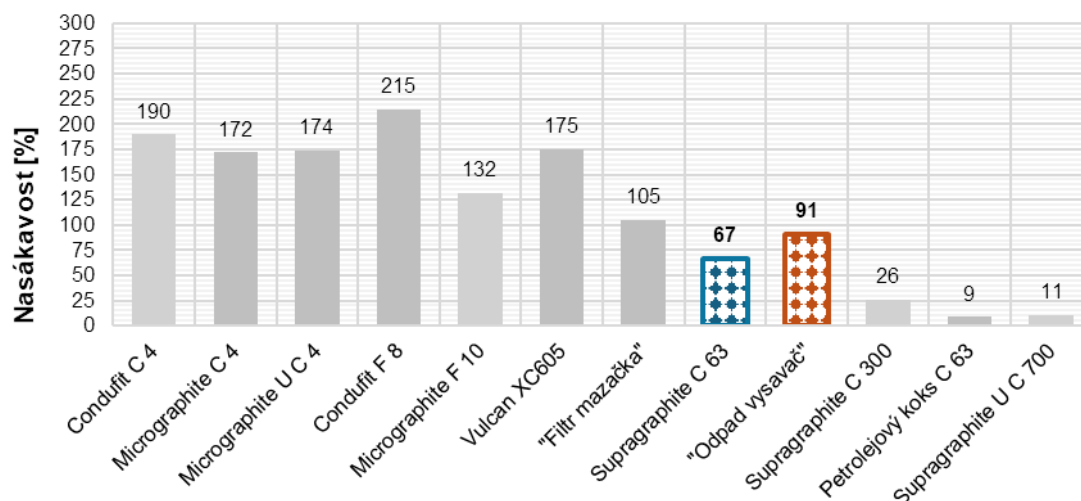
Obrázek 3: Křivky distribuce částí všech uvažovaných elektrovodivých plniv

Tabulka 1: Střední průměr zrna pro uvažovaná plniva

	Condufit C 4	Micrographite C 4	Micrographite U C 4	Condufit F 8	Micrographite F 10	Vulcan XC605	Filtr mazačka	Supragraphite C 63	Odpad vysavač	Supragraphite C 300	Petrolejový koks C 63	Supragraphite U C 700
d(50) [μm]	2.9	3.5	3.5	7.5	8.5	15.2	23.2	38.9	36.1	197.0	234.7	294.1



Obrázek 4: Rezistivita při napětí 420 kPa pro všechna uvažovaná elektrovodivá plniva

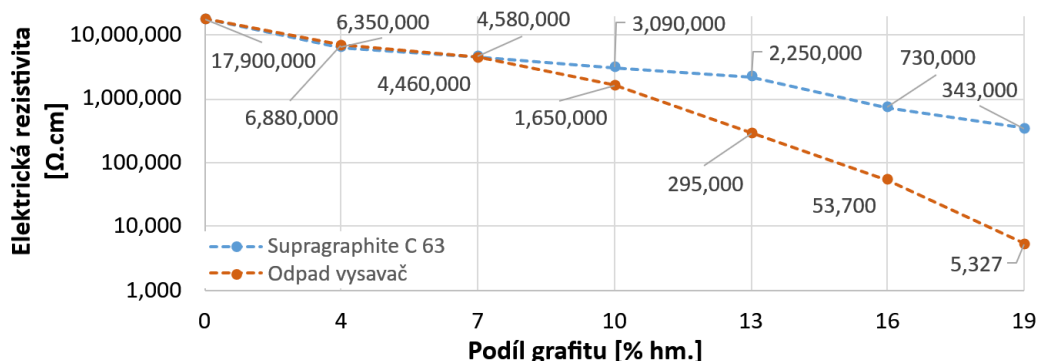


Obrázek 5: Nasákavost všech uvažovaných elektrovodivých plniv

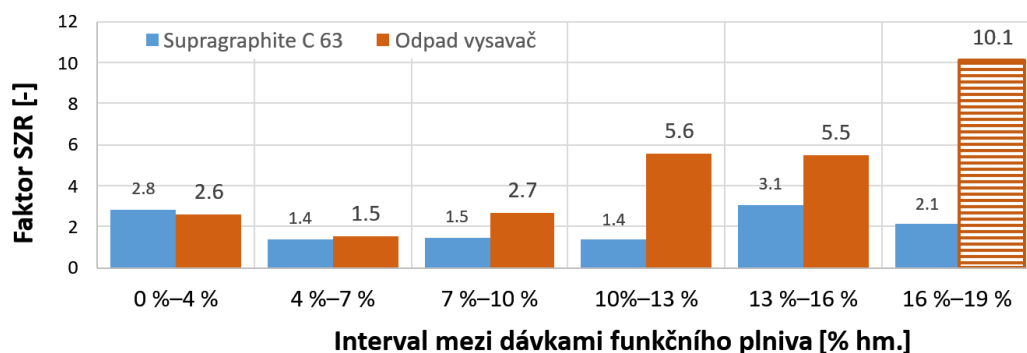
Výsledky a diskuze

Stanovení perkolačních prahů grafitů v cementové pastě po 28 dnech zrání

V rámci experimentálního ověřování byly testovány receptury s náhradou cementu v podílu 0, 4, 7, 10, 13, 16 a 19 % hm. Vodní součinitel byl vzhledem k obdobné zrnitosti a nasákavosti podobný, a to 0,46 u směsi se Supragraphite C 63 a 0,49 u směsi s Odpad vysavač. V následujících grafech jsou uvedeny rezistivity jednotlivých past v závislosti na obsahu grafitu a následně stanovené faktory SZR pro zjištění perkolačních prahů.



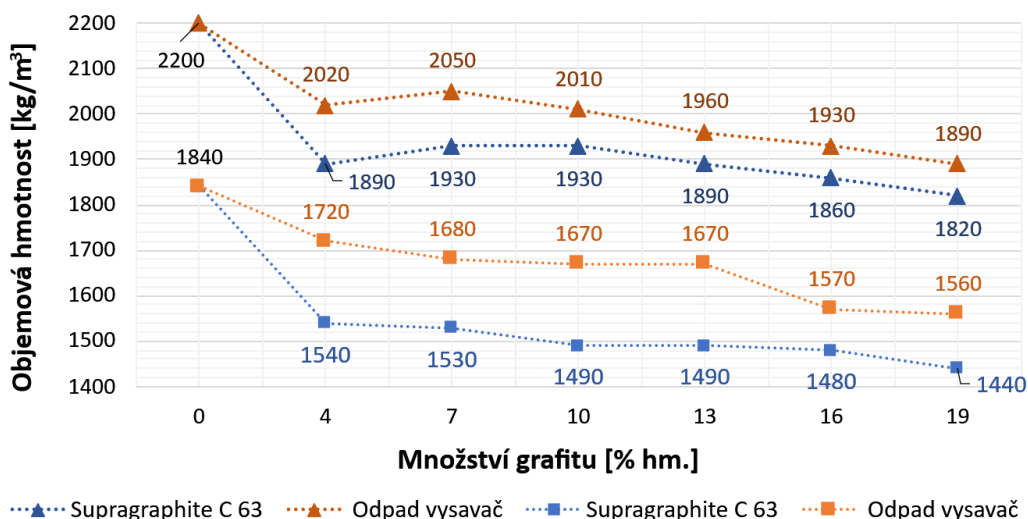
Obrázek 6: Vývoj elektrické rezistivity cementových past s obsahem grafitů



Obrázek 7: Faktor SZR pro cementové pasty s příměsí grafitů

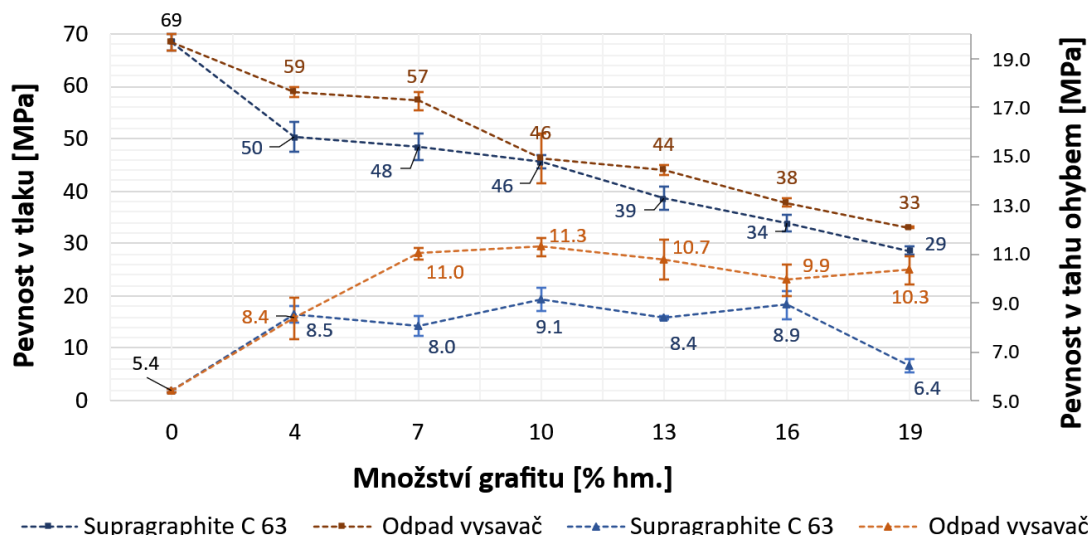
Pro plniva Supragraphite C 63 nebyl perkolační práh cementových past nalezen v rozmezí 0 – 19 hm. % náhrady cementu plnivem. V případě směsí na bázi Odpad vysavač lze mluvit o nalezení perkolačního prahu v rozmezí 16 – 19 %, kdy byl zaznamenán největší pokles rezistivity a bylo dosaženo poměrně nízkých hodnot. To je způsobeno zejména vyšším podílem jemných částic v odpadním uhlíku a tím efektivnějším rozmístění elektricky vodivých částic v cementové pastě, což odpovídá i závěrům Papanikolaou⁹.

Stanovení hlavních fyzikálně-mechanických parametrů cementových past po 28 dnech zrání



Obrázek 8: Objemová hmotnost cementových past ve vodou nasyceném (trojúhelníky) a v suchém stavu (čtverce)

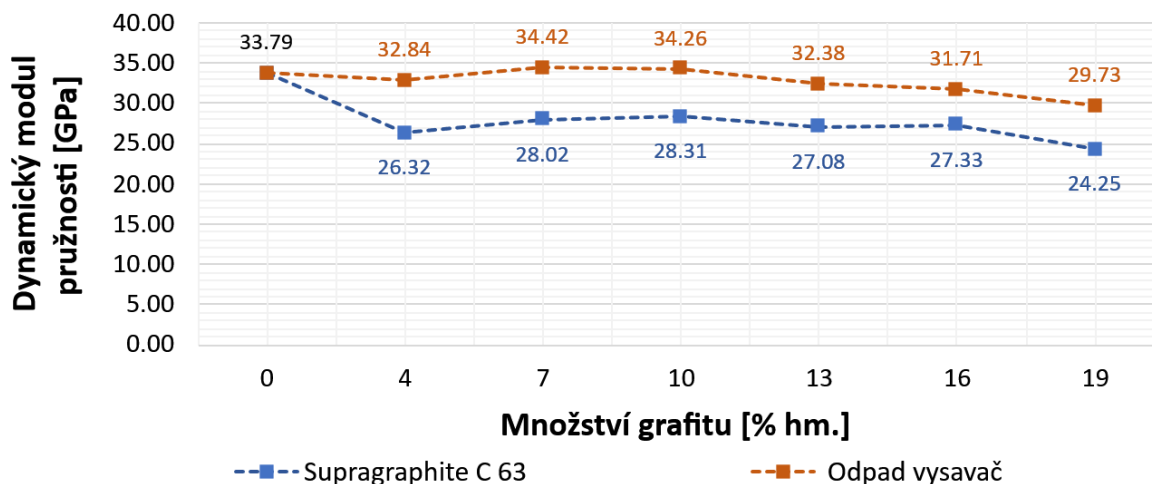
Z grafů objemových hmotností v nasyceném i vysušeném stavu je znát, že plniva mají částečný vliv na snížení objemové hmotnosti kompozitu. Důvodem rozdílného vlivu různých grafitů na objemovou hmotnost kompozitu je nejen rozdílná objemová hmotnost jich samotných, ale také měrný povrch a nasákavost, které ovlivňují vodní součinitel.



Obrázek 9: Pevnost v tlaku (čtverce) a v tahu ohybem (trojúhelníky) vzorků cementových past

Z grafu je zřejmý zahraničními partnery potvrzený¹⁴ trend, kdy se zvyšujícím se podílem grafitu v cementové pastě klesá pevnost v tlaku. Vzhledem k obdobným vlastnostem obou grafitů je pokles obdobný. Na perkolačním prahu je však jedná až o 50% pokles pevnosti v tlaku v případě vzorků na bázi

Odpad vysavač. Vzhledem k tomu, že vzorky na bázi Supragraphite C 63 nedosáhly v testovaném rozsahu perkolačního prahu, pokles pevnosti na této hranici by byl významně vyšší. Pevnost v tahu ohybem cementových past zaznamenala se zvyšujícím se podílem grafitu spíše nárůst. Ten je možné přisoudit destičkovitému charakteru částic grafitu. V obou pevnostních parametrech zaznamenal odpadní grafit vyšších hodnot díky rovnoměrnému rozptýlení částic v matrici, které méně oslabují strukturu kompozitu. V případě hodnocení rozptylu dosažených výsledků, lze uvést, že se v případě pevností v tahu za ohybu jednalo o odchylky v průměru kolem 5,5 % a v případě pevností v tlaku kolem 3,5 %. Výjimečně dosáhla některá ze sad 10% rozptylu hodnot.



Obrázek 10: Dynamický modul pružnosti cementových past

Výsledky stanovení dynamického modulu pružnosti korespondují s výsledky pevností. Vyšších hodnot bylo dosaženo při použití odpadního uhlíku Odpad vysavač s vyšším podílem jemných částic. Vlivem kombinace snížené objemové hmotnosti, vyšší porozity a nižší pevnosti v tlaku lze předpokládat negativní dopad vyšších příměsí grafitových částic na mrazuvzdornost a trvanlivost kompozitu.

Závěr

Předložený článek se věnuje hlavním parametrům elektricky vodivých cementových past s příměsí primárního a odpadního grafitu. Postupné zvyšování obsahu grafitů ve směsi umožňuje snižování elektrické rezistivity, které bylo zaznamenáno u obou zkoušených typů. Vyšší zastoupení jemných částic v odpadním grafitu „Odpad vysavač“ umožnilo dosažení nižších hodnot elektrické rezistivity a při 19% náhradě cementu ve směsi perkolačního prahu. Příměs obou grafitů částečně snižuje objemovou hmotnost cementových past a poměrně výrazně pevnost v tlaku (až o 50 %). Pozitivní efekt má příměs grafitů na pevnost v tahu ohybem, kdy jejich destičkovitý tvar mírně zvyšuje tuto pevnost. Obecně lze konstatovat, že odpadní grafit „Odpad vysavač“ zaznamenal nižší rezistivitu při vyšších pevnostech a lze jej tak považovat za vhodnou náhradu srovnatelného primárního plniva Supragraphite C 63. V dalších fázích řešení je ho tak možné použít například v cementových maltách se schopností vyhřívání elektrickým proudem.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Grantové agentury České republiky v rámci řešení projektu č. 24-10017S s názvem „Studium vlivu perkolačního prahu na chování elektricky vodivých cementových kompozitů při různém zatížení expozičním prostředím.“

Literatura

1. LIU, Kaiqiang, Xiaowei CHENG, Jingxue LI, Xianshu GAO, Yan CAO, Xiaoyang GUO, Jia ZHUANG a Chunmei ZHANG, 2019. *Effects of microstructure and pore water on electrical conductivity of cement slurry during early hydration*. Composites Part B: Engineering. 177. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2019.107435
2. KIM, Taehwan, M. Tyler LEY, Shinyu KANG, Jeffrey M. DAVIS, Seokhyeon KIM a Pouya AMROLLAHI, 2020. *Using particle composition of fly ash to predict concrete strength and electrical resistivity*. Cement and Concrete Composites. 107. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2019.103493
3. Hamed Layssi P.G.A.R.A., Mustafa S., *Electrical resistivity of concrete*, Concrete International 2015. S. 41 – 46.
4. Whittington H., McCarter J., Forde M., *The conduction of electricity through concrete*, Mag. Concr. Res. 33 (114) (1981) 48 – 60
5. MELICHAR, Tomáš, Jiří BYDŽOVSKÝ a Ámos DUFKA. *Composites Based on Alternative Raw Materials at High Temperature Conditions*. Periodica Polytechnica Civil Engineering. 2015. ISSN 1587-3773. Dostupné z: doi:10.3311/PPci.9820
6. Lopanov A.N., Fanina E.A., Guzeeva O.N. *Cement-quartz electrically conductive composites based on graphite dispersions*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 2014. S. 2250 – 2253.
7. PRINCIGALLO, Antonio, Klaas VAN BREUGEL, Giovanni LEVITA, Jeffrey M. DAVIS, Seokhyeon KIM a Pouya AMROLLAHI, 2003. *Influence of the aggregate on the electrical conductivity of Portland cement concretes*. Cement and Concrete Research. 33(11), 1755 – 1763. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(03)00166-2
8. GUI, Qiang, Minfeng QIN a Kefei LI, 2016. *Gas permeability and electrical conductivity of structural concretes: Impact of pore structure and pore saturation*. Cement and Concrete Research. 89, s. 109 – 119. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.08.009
9. PAPANIKOLAOU, I., Litina, C., ZOMORODIAN, A., AL-TABBAA, A., *Effect of Natural Graphite Fineness on the Performance and Electrical Conductivity of Cement Paste Mixes for Self-Sensing Structures*. Materials 2020, 13(24), 5833; <https://doi.org/10.3390/ma13245833>
10. Vojtěch Uher *Návrh nového typu injektážní hmoty s elektricky vodivou funkcí*. Brno, 2019. 89 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
11. WEN, Sihai, D.D.L. CHUNG, Jinping OU, B. VAN BELLEGHEM, P. VAN DEN HEEDE, K. VAN TITTELBOOM a N. DE BELIE, 2007. *Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement–matrix composites*. Carbon. 2014, 45(3), 505 – 513. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2006.10.024
12. BAOGUO, H., Y. XUN a O. JINPING. *Self-Sensing Concrete in Smart Structures* [online]. Butterworth-Heinemann, 2014 [cit. 2022-01-01]. ISBN 978-0-12-800517-0. Dostupné z: <https://books.google.sk/books?id=PmhzAwAAQBAJ>
13. DONNET, J. B., R. Ch. BANSAL and M. J. WANG. *Introduction*. In: Carbon Black: Science and Technology, 1993. ISBN: 082478975X
14. FLORES MEDINA, N., DEL MAR BARBERO-BARRERA, M., JOVÉ-SANDOVAL, F. *Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite*. Construction and Building Materials 2018, Volume 189, 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.055>
15. ČSN EN 933-1. *Zkoušení geometrických vlastností kameniva – Část 1: Určování zrnitosti – Metoda prosévání*. Praha: ÚNMZ, 2012.
16. ČSN EN 13055. *Lehké kamenivo pro betony, malty a injekční malty*. Praha: ÚNMZ, 2016.
17. ČSN EN 196-6. *Metody zkoušení cementu – Část 6: Určování jemnosti*. Praha: ÚNMZ, 2019.
18. ČSN EN IEC 62561-7. *Součásti soustav ochrany před bleskem (LPSC) – Část 7: Požadavky na součásti pro zemničový systém*. Praha: ÚNMZ, 2021.

19. ČSN EN 12390-5. Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 5: Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles. Praha: ÚNMZ, 2019.
20. ČSN EN 12390-4. Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 4: Pevnost v tlaku – Specifikace zkušebních strojů. Praha: ÚNMZ, 2020.
21. ČSN EN 14146. Keramické a jiné anorganické materiály – Stanovení dynamického modulu pružnosti a vnitřního útlumu rezonancí. Praha: ÚNMZ, 2014.

Verification of the usability of waste as a substitute for electrically conductive fillers in cement pastes

Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Lenka MÉSZÁROSOVÁ

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveří 95, 63500 Brno, Czech Republic

e-mail: vit.cerny@vut.cz

Summary

The presented article deals with the main parameters of electrically conductive cement pastes with an admixture of primary and waste graphite. As part of the experimental verification, recipes were tested with cement replacement by selected types of graphite in a proportion of 0 – 19 wt.%. These were primary natural graphite Supragraphite C 63 and waste graphite "Vacuum cleaner waste", obtained by suction from production premises. Gradual increase in the graphite content in the mixture reduced electrical resistivity. The higher proportion of fine particles in waste graphite enabled lower electrical resistivity values to be achieved and, at 19% cement replacement, the percolation threshold to be reached. The admixture of both graphite types reduces the bulk density and relatively significantly the compressive strength. The admixture of graphite has a positive effect on the tensile strength by bending. In general, it can be stated that waste graphite "Vacuum cleaner waste" recorded lower resistivity at higher strengths and can thus be considered a suitable replacement for the comparable primary filler Supragraphite C 63.

Keywords: Electrically conductive composite, graphite, waste, percolation threshold.