

УДК 538.958; 538.935

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ БЕТОНА

И.Ю. Денисюк<sup>а</sup>, М.В. Успенская<sup>а</sup>, М.И. Фокина<sup>а</sup>, К.Ю. Логушкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: mfokina@niuitmo.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 20.11.17, принята к печати 27.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-158-162

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Денисюк И.Ю., Успенская М.В., Фокина М.И., Логушкова К.Ю. Электропроводящая композиция бетона // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 158–162. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-158-162

### Аннотация

В работе проведено исследование электропроводящего бетона, проводимость которого обусловлена введением углеродного волокна, стабилизированного неорганическим поверхностно-активным веществом, в концентрации 0,12 вес.%. Методы исследования – инфракрасная спектроскопия, оптическая микроскопия, вольт-амперные характеристики. Методом инфракрасной спектроскопии исследована структура углеродного волокна и его поверхности, исходя из которых выбрано неорганическое поверхностно-активное вещество. Исследованы электрические характеристики материала, показано, что электропроводность носит перколяционный характер, имеет место необратимое увеличение электропроводности при пропускании тока порядка 250 мА/см<sup>2</sup> и более. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженного явления.

### Ключевые слова

электропроводящий бетон, углеродное волокно, перколяция, инфракрасный спектр

## CONDUCTIVE CONCRETE COMPOSITION

I.Yu. Denisjuk<sup>a</sup>, M.V. Uspenskaya<sup>a</sup>, M.I. Fokina<sup>a</sup>, K.Yu. Logushkova<sup>a</sup>

<sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: mfokina@niuitmo.ru

### Article info

Received 20.11.17, accepted 27.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-158-162

Article in Russian

**For citation:** Denisjuk I.Yu., Uspenskaya M.V., Fokina M.I., Logushkova K.Yu. Conductive concrete composition. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 158–162 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-158-162

### Abstract

This paper describes our study of conductive concrete, the conductivity of which is achieved through the introduction of a carbon fiber stabilized by an inorganic surfactant in a concentration of 0.12w.%. Research methods are: infrared spectroscopy, optical microscopy and conductivity measurement. Carbon fiber and its surface structure were investigated by infrared spectroscopy; based on the obtained results inorganic surface-active substance was selected. The electrical characteristics of the material were investigated. It is shown that the conductivity exhibits percolation-type behavior. There is an irreversible increase in electrical conductivity when a current of about 250 mA/cm<sup>2</sup> and more is passed. Possible mechanisms of this phenomenon are discussed.

### Keywords

conductive concrete, carbon fiber, percolation, infrared spectrum

Для многих областей применения, таких как создание противообледенительных конструкций высотных зданий и тротуаров, грозозащита зданий, уменьшение влажности подземных сооружений, важно придание электропроводящих свойств конструкционному бетону [1] с одновременным сохранением исходных прочностных характеристик обычного бетона.

Работы в этой области имеют давнюю историю. В бетон вводились графит, фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродное волокно, стальные микроволоки и другие проводящие добавки.

На рис. 1 показано схематическое расположение в бетоне проводящих включений, имеющих различное относительное удлинение. Бетон с введенными микрочастицами графита известен, он имеет низкое электрическое сопротивление, однако существенный его недостаток – необходимость введения больших (до 30 об.%) концентраций графита. Действительно, графит имеет шарообразную форму, и для создания сквозной проводимости необходимо обеспечить контакты частиц графита друг с другом, а для круглых частиц это выполнимо только при их высоких концентрациях. При концентрации графита 30% прочность бетона снижается в 10–30 раз, что недопустимо для большинства областей применения, поэтому такой бетон не нашел применения.

С точки зрения обеспечения проводимости целесообразно использовать проводящие частицы с большим относительным удлинением – стержни, волокна, поэтому в ряде работ в бетон вводили нанотрубки, углеродное волокно и другие объекты с большим удлинением [2]. Результаты с углеродными нанотрубками можно считать успешными, поскольку проводимость достигалась при незначительном их содержании, однако стоимость нанотрубок исключительно высока. Углеродное волокно много дешевле, однако, не имея совместности с бетоном, оно скручивается в клубки, и для его введения необходима стабилизация поверхности-активным веществом. Так, в работе [3] волокно предварительно смешивали с карбоксиметилцеллюлозой. При этом волокно вводилось в бетон, но карбоксиметилцеллюлоза как био-разрушаемый материал создавала поры и уменьшала его прочность и водостойкость.

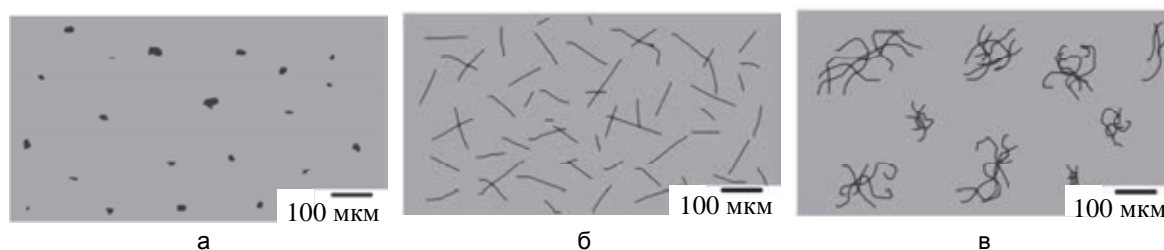


Рис. 1. Схематическое изображение структуры бетона с различными проводящими включениями: бетон с частицами графита (а); бетон с короткими волокнами (б); бетон с длинными волокнами (клубки) (в)

Фактически на настоящий момент известен только электропроводящий бетон на основе углеродных нанотрубок, но высокая стоимость существенно ограничивает его применение. Адекватного решения по созданию дешевого электропроводящего бетона, имеющего характеристики прочности и водостойкости на уровне обычного бетона, пока не найдено.

В настоящей работе в качестве проводящего компонента были использованы графитовые волокна, полученные термообработкой вискозного волокна. Для получения коротких негнущихся волокон материал, углеграфитовый войлок Карбопон-22 фирмы М-Карбо, Беларусь, был разрезан ножницами, а затем обрезки волокна перетирались в агатовой ступке. Время перетирания подобрано экспериментально для получения кусков волокна необходимой длины. Чем больше время перетирания, тем меньше длина волокна. В ходе эксперимента было определено, что при измельчении волокна в ступке в течение 1 мин для 0,1 г волокна полученная длина волокон составляет 100–200 мкм, а диаметр 10–20 мкм.

Поскольку графитовое волокно плохо смачивается водой, для его диспергирования в бетоне необходимо было использовать сурфактант, а условия эксплуатации бетона позволяют вводить в него только неорганические, небiorазлагаемые сурфактанты. Исходя из структуры поверхности волокна, как указано ниже, в качестве сурфактанта было выбрано натриевое жидкое стекло<sup>1</sup>, имеющее как поверхностно-активные свойства, так и высокую вязкость, поскольку это неорганический полимер. Для этого навеска сухого волокна была помещена в стакан с жидким стеклом, представляющим собой 20%-ный водный раствор силиката натрия, имеющий сильную щелочную реакцию, массовая доля углеродного волокна составляла 1,6%. Диспергирование проводилось до образования стабильной черной однородной вязкой жидкости.

Микроскопические исследования проводились на микроскопе OLYMPUS STM 6 на отражение с поляризационным и интерференционным контрастом. Инфракрасный (ИК) спектр пропускания записан на ИК фурье-спектрофотометре ФСМ-1201. Диспергирование проводилось с использованием ультразвукового диспергатора УЗД2-0,063/22 с ультразвуковой мощностью 60 Вт и плотностью мощности на торце звукопровода 70 Вт/см<sup>2</sup>. Для приготовления бетона использовался следующий состав: цемент М-400 – 50 г, песок строительный – 100 г, вода – 50 мл, жидкое стекло с графитовым волокном – 10 мл. Массовая доля углеродного волокна в итоговой композиции составила 0,12 вес.%. Увеличение водоцементного отношения до 1:1, что вдвое превышает оптимальное, обусловлено исключительно высокой вязкостью композиции, что мы связываем с волокном, покрытым жидким стеклом.

Инфракрасный спектр углеродного волокна приведен на рис. 2. В приведенном спектре пики 1620, 1442, 1118, 2171 см<sup>-1</sup> соответствуют углеродному скелету волокна, включающему двойные (–C=C–) и оди-

<sup>1</sup> ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. Введен 01.01.82. М.: Изд-во стандартов, 1982. 14 с.

нарные (–C–C–) связи углеродной цепи. Наличие интенсивных полос 1118 и 2171 см<sup>-1</sup> позволяет предположить наличие =C=O, поглощение в области 3400 см<sup>-1</sup> подтверждает присутствие –ОН групп. Наличие пиков 624, 1620, и 2252 см<sup>-1</sup> в спектре может говорить о присутствии азота в соединениях типа R-CN.

Спектр поглощения в инфракрасной области (рис. 2) показывает существенное отличие структуры углеродного волокна от классического графита, также как и его оксида [4]. В частности, имеются как ОН группы на поверхности, так и CN группы, предопределяющие большую адгезию к сурфактантам в сравнении с графитом. Исходя из этого факта, была проведена стабилизация волокна добавлением жидкого стекла, представляющего собой водный раствор силикатов натрия, имеющего щелочную реакцию и способного обеспечить связь с поверхностью волокна. Кроме того, натриевое жидкое стекло в водном растворе имеет высокую вязкость, что также обеспечивает стабилизацию волокна в бетоне.

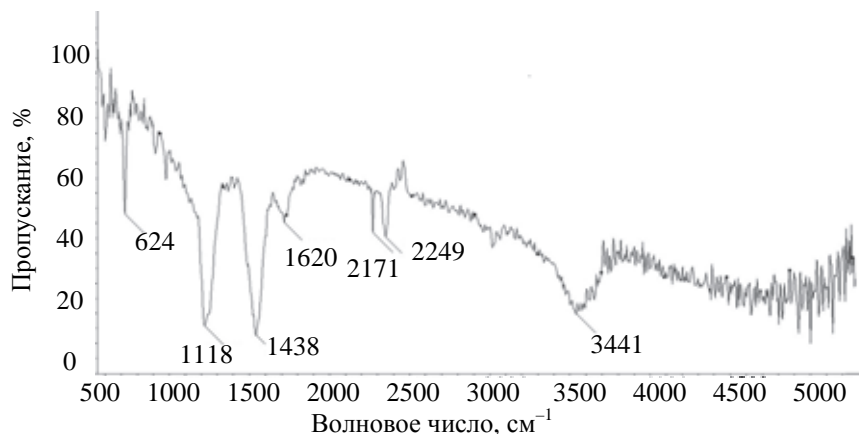
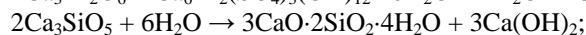
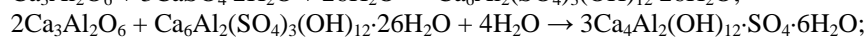
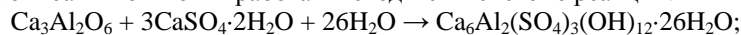


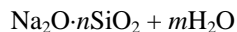
Рис. 2. Инфракрасный спектр углеродного волокна

Рассмотрим химические реакции, протекающие в исследуемой системе. Процессы гидратации цемента описаны во многих работах и сводятся к системе реакций:

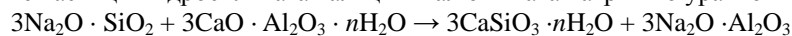


В процессе гидратации соединения входят в сложную реакцию с образованием этtringита  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и силиката кальция гидрата  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Силициды образуются в форме стержней и иголок весьма хаотично, что определяет хрупкость цементного камня. Рассмотренные реакции приведены по статье [4].

Химический состав натриевого растворимого стекла может быть выражен формулой



При добавлении растворимого стекла к воде, идущей на затворение цемента, процесс твердения ускоряется. Обусловлено это тем, что в результате химической реакции между щелочным силикатом (жидкое стекло) и составными частями цементного клинкера (гидроалюминат кальция) образуются коллоидные частицы гидросиликата кальция и алюмината натрия по уравнению



В нашем случае образующийся коллоид, вероятно, покрывает углеродное волокно в результате взаимодействия жидкого стекла с его поверхностью, что способствует стабилизации и равномерному его распределению в объеме бетона. На врезке на рис. 3 приведена микрофотография бетона с введенным в него углеродным волокном. Как видно из фотографии, волокно распределилось равномерно в объеме.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось с использованием кубика со стороной 25 мм, отлитого из бетонной композиции с введенными электродами из стальной сетки. Были проведены измерения с пятью кубиками, результаты их подобны при некотором разбросе сопротивления. На рис. 3 приведена типичная ВАХ бетона. При этом начальное сопротивление при измерении омметром составило 300 Ом, а из ВАХ следует, что сопротивление при максимальном напряжении было существенно ниже – 13 Ом. Вероятно, эта нелинейность является результатом перколяционной проводимости материала, когда электрический ток протекает по углеродному волокну, разделенному промежутками, заполненными бетоном, имеющим более высокое сопротивление и ионную проводимость. Чем выше напряжение, больше его распределение между волокном и бетоном, и ВАХ приближается к линейной, что соответствует представлениям о проводимости дисперсных систем.

Как видно из рис. 3, прохождение ВАХ в направлении увеличения напряжения и в направлении уменьшения не создает гистерезиса. Это означает отсутствие необратимого перегорания углеродных нитей в объеме бетона в результате прохождения тока и нагрева.

Для проверки способности к нагреву кубик был доведен до температуры  $80^{\circ}\text{C}$  путем приложения напряжения и стабилизировался при данной температуре в течении одного часа. Структурных изменений не наблюдалось, что означает отсутствие ионной проводимости и разрушения бетона в результате электрического нагрева. В то же время было обнаружено уменьшение начального электрического сопротивления материала в результате прохождения тока величиной 0,8 А. Так, начальное сопротивление образца составляло 300 Ом, ВАХ, измеренная на рис. 3, имеет значительную нелинейность, связанную с перколяционным характером проводимости, и сопротивление, определенное по ВАХ, составляет 13 Ом. После измерения ВАХ сопротивление образца упало до 30 Ом и далее не изменялось. Данный эффект, вероятно, имеет в основе процессы электролиза бетона. Вероятно, прохождение электрического тока приводит к выделению коллоида  $\text{SiO}_x$  из жидкого стекла, который создает проводящие переемычки между углеродным волокном и уменьшает электросопротивление материала.

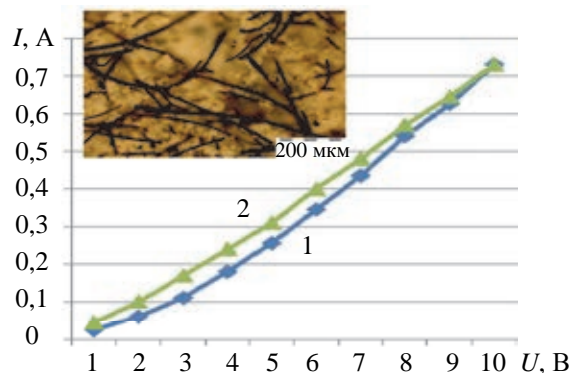


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика бетона на 35-й день твердения. На врезке – микрофотография поверхности бетона с введенным волокном, распределившимся равномерно в его объеме. Кривая 1 – рост напряжения, кривая 2 – уменьшение напряжения

Исходя из приведенных результатов, можно заключить, что полученная композиция бетона с углеродным волокном, стабилизированным жидким стеклом имеет низкое электрическое сопротивление при содержании углеродного волокна 0,12%. Тепловыделяющий элемент в виде кубика со стороной 25 мм, полученный из композиции, имел электрическое сопротивление 13 Ом и тепловую мощность 13 Вт. При длительной тепловой мощности 4 Вт и температуре  $80^{\circ}\text{C}$  сохранял параметры без видимых изменений. Низкое содержание углеродного волокна обеспечивает сохранение исходных прочностных параметров бетона. Полученные параметры проводимости достаточны для применения бетонной композиции как антиобледенительного элемента высотных зданий и тротуаров, а низкая цена и доступность использованных компонентов обеспечивает возможность широкого применения данного материала в строительстве.

## Литература

1. Xie P., Beaudoin J.J. Electrically conductive concrete and its application in deicing // Proc. 2<sup>nd</sup> CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas, USA, 1995. P. 399–418.
2. Yoo D.-Y., You I., Lee S.-J. Electrical properties of cement-based composites with carbon nanotubes, graphene, and graphite nanofibers // Sensors. 2017. V. 17. N 5. P. 1064. doi: 10.3390/s17051064
3. Xie P., Gu P., Beaudoin J.J. Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres // Journal of Materials Science. 1996. V. 31. N 15. P. 4093–4097. doi: 10.1007/BF00352673
4. Chakraborty S., Kundu S.P., Roy A., Adhikari B., Majumder S.B. Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. N 3. P. 1252–1260. doi: 10.1021/ie300607r

## Авторы

**Денисюк Игорь Юрьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru

**Успенская Майя Валерьевна** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-

## References

1. Xie P., Beaudoin J.J. Electrically conductive concrete and its application in deicing. Proc. 2<sup>nd</sup> CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas, USA, 1995, pp. 399–418.
2. Yoo D.-Y., You I., Lee S.-J. Electrical properties of cement-based composites with carbon nanotubes, graphene, and graphite nanofibers. Sensors, 2017, vol. 17, no. 5, pp. 1064. doi: 10.3390/s17051064
3. Xie P., Gu P., Beaudoin J.J. Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres. Journal of Materials Science, 1996, vol. 31, no. 15, pp. 4093–4097. doi: 10.1007/BF00352673
4. Chakraborty S., Kundu S.P., Roy A., Adhikari B., Majumder S.B. Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, vol. 52, no. 3, pp. 1252–1260. doi: 10.1021/ie300607r

## Authors

**Igor Yu. Denisyuk** – D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru

**Mayya V. Uspenskaya** – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus

Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv\_uspenskaya@corp.ifmo.ru

**Фокина Мария Ивановна** – кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mfokina@niuitmo.ru

**Логушкова Кристина Юрьевна** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0001-7773-5214, Kira24021996@gmail.com

ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv\_uspenskaya@corp.ifmo.ru

**Maria I. Fokina** – PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mfokina@niuitmo.ru

**Kristina Yu. Logushkova** – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0001-7773-5214, Kira24021996@gmail.com