

Właściwości kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego

The properties of cement composites with expanded graphite

1. Wprowadzenie

Kompozyty wielofunkcyjne oprócz podstawowych cech użytkowych, np. wytrzymałości, posiadają dodatkowe właściwości, które można wykorzystać w niestandardowy sposób. Przykładem takich kompozytów są zaprawy cementowe w których wprowadzono dodatki przewodzące prąd elektryczny. Właściwości elektryczne zapraw i betonów z takimi dodatkami zmieniają się w zależności od oddziaływania różnych bodźców zewnętrznych np. zmian temperatury, naprężeń mechanicznych, zawilgocenia. Materiały takie zatem można wykorzystać jako sensory tych wielkości, również w przypadku, kiedy będą pełniły funkcje monitoringu stanu konstrukcji w której będą zabudowane. Istotne jest również aby ilość wprowadzonego dodatku przekraczała próg perkolacji, tworząc ciągłą sieć stykających się ze sobą ziaren. Spośród najczęściej stosowanych dodatków przewodzących prąd stosuje się włókna krótkie, gdyż osiągnięcie progu perkolacji możliwe jest już przy kilkuprocentowej ich zawartości. W kompozytach cementowych wykorzystać można włókna węglowe (1-3) i włókna stalowe (4, 5). Niemniej jednak możliwe jest zastosowanie dodatków ziarnistych np. nanometrycznego Fe_2O_3 (6), lekkich mikrowypełniaczy z powłoką metaliczną (7, 8) lub grafitu (9-11). Drobnny pył grafitowy, szczególnie wyłapywany w układach odpylających w zakładach wytwarzających elektrody grafitowe jest odpadem dość uciążliwym, a zastosowanie go jako wypełniacza do zapraw lub betonów może być jedną z dróg jego zagospodarowania. W tym przypadku jednak osiągnięcie progu perkolacji jest możliwe przy stosunkowo dużych ilościach (30%) wprowadzonych do matrycy cementowej (9). Tak duża ilość hydrofobowego składnika w drastyczny sposób wpływa na właściwości reologiczne świeżej mieszanki, a dodatkowo podstawowe właściwości użytkowe zapraw ulegają znacznemu pogorszeniu. W celu obniżenia współczynnika przewodzenia ciepła kompozytów można równolegle wprowadzić do matrycy cementowej lekkie wypełniacze (10).

Obiecującym materiałem łączącym zalety włókien węglowych i pyłu grafitowego wydaje się grafit ekspandowany. Jest to ultralekki wypełniacz powstający przez gwałtowne ogrzanie grafitu interkalowanego silnymi utleniaczami. Powstające porowate ziarna,

1. Introduction

The multifunctional composites exhibit, beside of the basic, standard features, the additional properties which can be applied in some other way. The cement mortars and concretes with electric current conducting additives are a good example. The electric properties of these composites are variable, depending on some external stimulating factors, for example temperature changes, mechanical stress or humidity. The amount of additive should exceed the percolation threshold and form a continuous network with the contacts between particular grains. Among the electric current conducting additives which can be taken into account, the short fibres are used, because their percolation threshold is attained at a few percent content. The carbon fibres (1-3) and the steel ones (4, 5) can be introduced to cement based composites. However, it is possible to consider the use of some materials of grainy character, for example the nanometric Fe_2O_3 (6), lightweight microfillers coated with metal (7, 8) or graphite (9, 11). Fine graphite powder, particularly that collected in the graphite electrodes producing plants, is a hazardous waste; the implementation of this material as a filler in mortar or concrete could be a rational way of its disposal. However in this case the percolation threshold is attained at relatively high percentage of additive in cement matrix (about 30%) (9). So high amount of hydrophobic additive has a significant impact on the rheological properties of fresh mixture and moreover, the basic properties become worsened. Simultaneous addition of lightweight fillers leads to the reduction of thermal conductivity coefficient (10).

Very promising results can be obtained when the expanded graphite, having both the properties of carbon fibres and graphite powder, is introduced. Expanded graphite is an extremely lightweight material produced by rapid heating of graphite intercalated with oxidizing agents. The porous grains thus formed have a "bellows" - like shape and because of low strength they can be disintegrated on mixing to form the thin packs or even single nanometric flakes, uniformly distributed in the mixture. It seems that in cement matrix with expanded graphite the percolation threshold can be significantly reduced as compared to the mixture with graphite powder.

przypominające harmonijki mają niską wytrzymałość mechaniczną, dzięki czemu w zaprawie mogą ulegać rozcieraniu na pakiety lub nawet pojedyncze manometryczne płatki grafitowe, prowadząc do równomiernego ich rozproszenia w mieszance. Wykorzystując grafit ekspandowany wydaje się zatem możliwe znaczne obniżenie progu perkolacji grafitu w matrycy cementowej w stosunku do pyłu grafitowego.

2. Materiały i metody badań

Badaniom poddano stwardniałe zaczyny i zaprawy cementowe wykonane z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 32,5. Stosunek wagowy piasku do cementu wynosił 1:1 (seria P50EG). Zastosowano piasek kwarcowy o uziarnieniu poniżej 0,5 mm. W celu poprawy właściwości reologicznych do wody zarobowej dodano plastyfikator w ilości 1% do sumy cementu i grafitu. Grafit ekspandowany EG290 (Sinograf S.A.) poddano obróbce termicznej polegającej na gwałtownym jego ogrzaniu w piecu laboratoryjnym w temperaturze 600°C przez 10 min. Gęstość objętościowa grafitu po ekspandacji wynosiła około 20 kg/m³. Do zapraw wprowadzano odpowiednio 4, 5, 6, 7 i 8% masowych grafitu względem cementu. Współczynnik w/c wynosił 0,50, przy czym przy większych zawartościach grafitu zwiększano jego wartość o 10%. Czas mieszania wynosił 10 minut. Zaczyny cementowe sporządzono w analogiczny sposób jak zaprawy. Z zapraw i zaczynów sporządzono próbki w formie płyt o wymiarach 75×75×15 mm do badania współczynnika przewodzenia ciepła, oraz beleczki o wymiarach 15×15×75 mm do pozostałych badań. Próbki dojrzewały 28 dni w wodzie. Pomiar współczynnika przewodzenia ciepła przeprowadzono metodą niestacjonarną (tzw. hot-disk) po wysuszeniu próbek do stałej masy. Wytrzymałość na zginanie wyznaczono w próbie trójpunktowego zginania przy szybkości odkształcania 1,0 mm/min. Pomiar rezystancji oraz efektu Seebecka przeprowadzono w prototypowym stanowisku pomiarowym, w którym specjalnie przygotowaną próbkę umieszczono między dwoma płytami o kontrolowanych temperaturach. Temperatura każdej z płyt stabilizowana była poprzez niezależny ultratermostat. Na obu końcach próbki wykonano kontakty elektryczne z cienkiej blachy miedzianej (11). Zmianę rezystancji w funkcji temperatury mierzono po ustabilizowaniu się temperatury próbek w czasie ich wygrzewania w suszarce laboratoryjnej. Pomiar współczynnika Seebecka (względem miedzi) przeprowadzono każdorazowo po ustabilizowaniu się temperatury mierzonej w punkcie styku próbki z płytami ogrzewającymi. Różnica temperatur w czasie pomiarów wynosiła odpowiednio 15, 30 i 50°C względem temperatury odniesienia 20°C. Wykonano również obserwacje SEM ziaren grafitu ekspandowanego w zaprawie cementowej.

3. Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono zmianę gęstości objętościowej próbek zapraw i zaczynów cementowych w funkcji ilości wprowadzonego do nich grafitu ekspandowanego.

2. Materials and methods

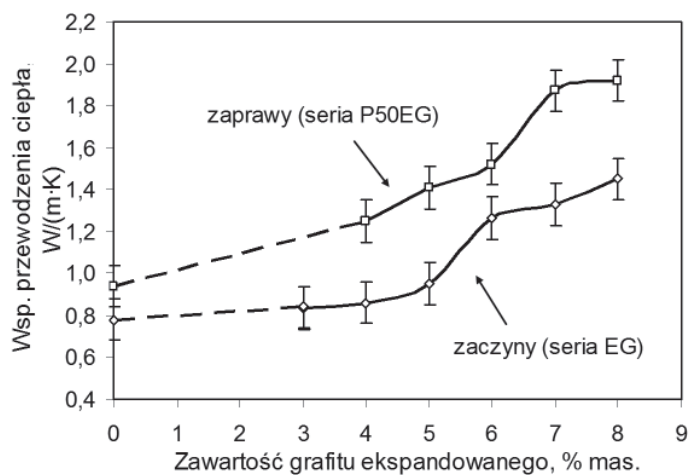
The hardened pastes and mortars produced from the portland fly ash cement CEM II/B-V 32.5 were investigated. Sand to cement ratio was 1:1 (P50EG series). The quartz sand with fineness below 0.5 mm was used. The plasticizer dosage as 1% by mass of cement and graphite was added in order to improve the rheological properties. The expanded graphite EG290 (produced by Sinograf S.A.) was subjected to the thermal treatment consisting in rapid heating in a laboratory furnace up to the temperature 600°C during 10 min. The bulk density of graphite after this process was 20 kg/m³. The dosage of graphite was 4, 5, 6, 7 and 8% by mass of cement respectively. The w/c ratio was 0,50; at higher graphite content it was increased of 10%. The mortar was homogenized during 10 minutes. The pastes were prepared similarly as the mortars. The 75×75×15 mm plate-like test specimens were subsequently formed to the measurements of thermal conductivity coefficient. The 15×15×75 mm bars were produced to the other tests. The samples were stored in water during 28 days. The thermal conductivity coefficient was determined by non-stationary (so-called hot-disk) method, after drying to the constant mass. The flexural strength was determined by the three - point bending test, at the deformation rate of 1.0 mm/min. The resistance and Seebeck effect were measured with help of the prototype test device, in which the specimen was installed between the two plates having controlled temperatures. The temperature of each plate was stabilized by an independent ultrathermostat. On the ends of specimen there were the electric contacts from thin sheet copper (11). The resistance vs. temperature changes were measured after the stabilization of temperature during their heating in the laboratory dryer. The Seebeck coefficient (relating to copper) was determined every time after the stabilization of temperature measured in the contact of specimen with heating plates. The difference of temperature during the measurements was 15, 30 and 50°C respectively, in relation to the reference temperature 20°C. The SEM observations of expanded graphite grains in cement mortars were also carried out.

3. Results

In Fig. 1 the bulk density of cement pastes and mortars as a function of expanded graphite addition is shown.

The bulk density of composites does not change substantially after addition of 4% graphite and for the mortars it is on the level of 1400 kg/m³. More visible differences are found as the value of thermal conductivity coefficient is concerned. It augments of about 100% at 8% graphite addition to the mass. The rapid change is observed at 7% addition of expanded graphite. It is presumably the result of exceeded percolation threshold and the formation of continuous network of graphite grains, adjacent to each other in cement matrix.

The significant lowering of compressive strength vs. expanded graphite content is observed; however for the samples with 7% addition this parameter locally increases. A substantial strength decre-



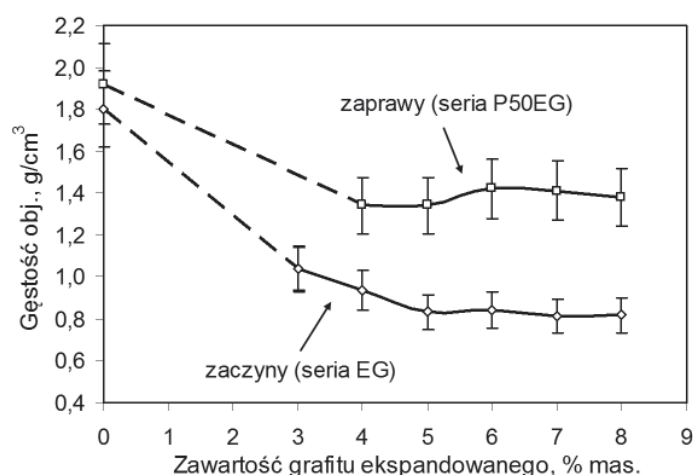
Rys. 2. Współczynnik przewodzenia ciepła próbek z dodatkiem grafitu ekspandowanego

Fig. 2. Thermal conductivity coefficient of cement samples with addition of expanded graphite

Praktycznie już po wprowadzeniu grafitu w ilości 4% mas. gęstość objętościowa badanych kompozytów zmienia się w niewielkich granicach, i dla zapraw wynosi około 1400 kg/m³. Znacznie większe różnice widoczne są w przypadku współczynnika przewodzenia ciepła, którego wartość rośnie o około 100% przy 8% grafitu wprowadzonego do masy. Zaobserwowano również skokową zmianę jego wartości przy 7% zawartości grafitu ekspandowanego. Związane jest to prawdopodobnie z przekroczeniem progu perkolacji i utworzeniu ciągłej sieci stykających się ze sobą ziaren grafitu w matrycy cementowej.

W przypadku wytrzymałości na ściskanie obserwowany jest wyraźny jej spadek w funkcji ilości grafitu ekspandowanego, przy czym dla próbek z 7% zawartością grafitu ekspandowanego stwierdzono lokalny wzrost tego parametru. Znaczny spadek wytrzymałości skompensowany może być przez fakt, że przy wprowadzeniu do zapraw grafitu ekspandowanego w ilości przekraczającej próg perkolacji kompozyty takie nabierają interesujących cech elektrycznych. W porównaniu do próbek odniesienia ich opór właściwy spada o 7 rzędów wielkości. Zaprawy takie mogą być wykorzystane do pomiaru temperatury. Pomiar można zrealizować zarówno wykorzystując zależność zmiany rezystywności grafitu od temperatury jak również wykorzystując efekt Seebecka. Rysunek 4 przedstawia względną zmianę rezystywności zapraw w funkcji temperatury względem temperatury odniesienia 25°C.

Zależność ta jest w przybliżeniu liniowa. Rezystywność próbek wraz ze wzrostem temperatury wzrasta, przy czym zmiany te są stosunkowo niewielkie. W przypadku ogrzewania gradientowego końców próbek zaobserwowano generację napięcia termoelektrycznego (rysunek 6). Zarejestrowana wartość współczynnika Seebecka wynosiła około 8 μV/K dla zapraw i około 10 μV/K dla zaczynów. Jest to wartość nieco niższa od obserwowanej dla zapraw z dodatkiem pyłu grafitowego, ale przy jego zawartości 30%.

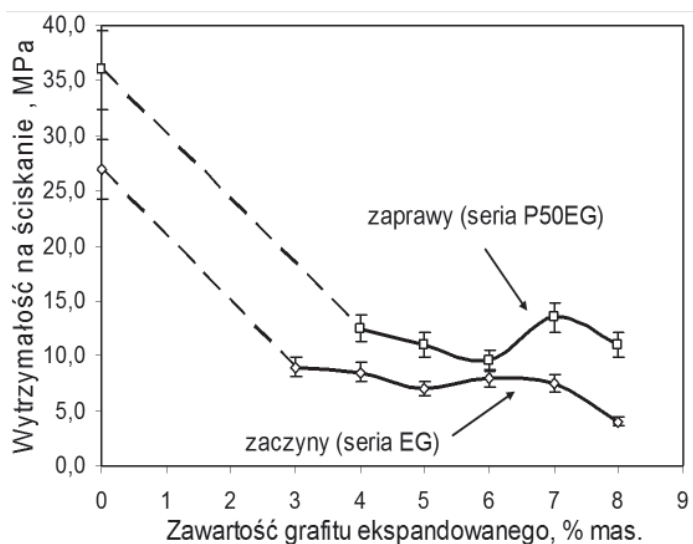


Rys. 1. Gęstość objętościowa zaczynów i zapraw z dodatkiem grafitu ekspandowanego

Fig. 1. Bulk density of cement pastes and mortars with addition of expanded graphite

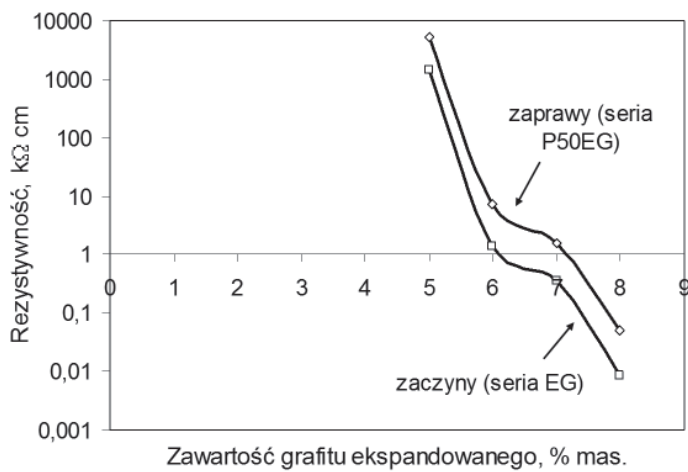
ase at the exceeded percolation threshold can be compensated by beneficial growth of electric properties. The resistivity is reduced of about 7 orders of magnitude. These mortars can be used to measure the temperature. The measurements can be done based on the relation between the resistivity of graphite and temperature, as well as basing on the Seebeck effect. In Fig. 4 the relative changes of mortar resistivity vs. temperature, referring to the temperature 25°C, are plotted.

This relationship is approximately linear. The resistivity of samples increases with temperature, however the changes are relatively small. In case of gradient heating of the end of specimens the thermoelectric force is generated (Fig. 6). The value of Seebeck coefficient is about 8 μV/K for the mortars, and 10 μV/K for the pastes respectively. This value is a little lower than the one observed for the mortars with graphite powder but at 30% powder content.



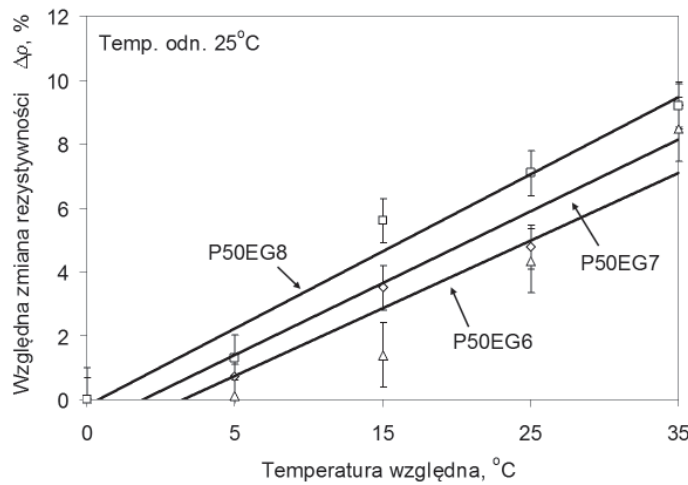
Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie próbek z dodatkiem grafitu ekspandowanego

Fig. 3. Compressive strength of samples with expanded graphite addition



Rys. 4. Rezystywność kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego

Fig. 4. Resistivity of cement composites with addition of expanded graphite



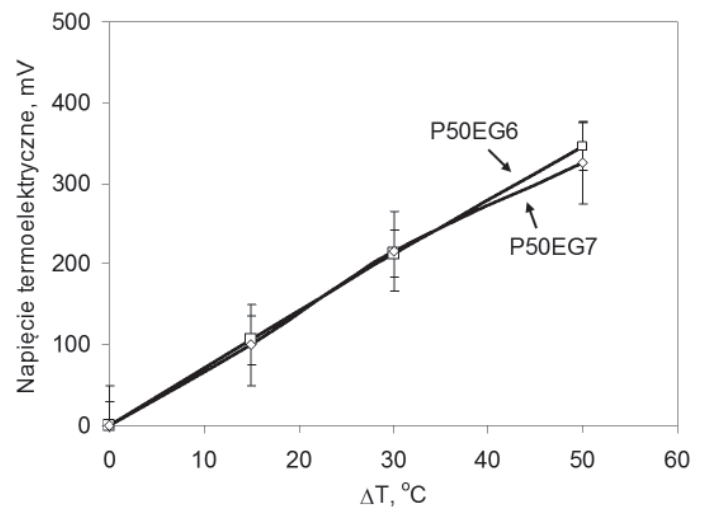
Rys. 5. Względna zmiana rezystywności zapraw z dodatkiem grafitu ekspandowanego w funkcji temperatury względem temperatury odniesienia 25°C

Fig. 5. Relative changes of mortars resistivity vs. relative temperature changes; reference temperature - 25°C

Rysunek 7 przedstawia zależność współczynnika Seebecka w funkcji ilości wprowadzonego grafitu ekspandowanego, przy czym dla porównania przedstawiono wartości uzyskiwane dla próbek z odpadowym pyłem grafitowym, zaczerpnięte z pracy (9).

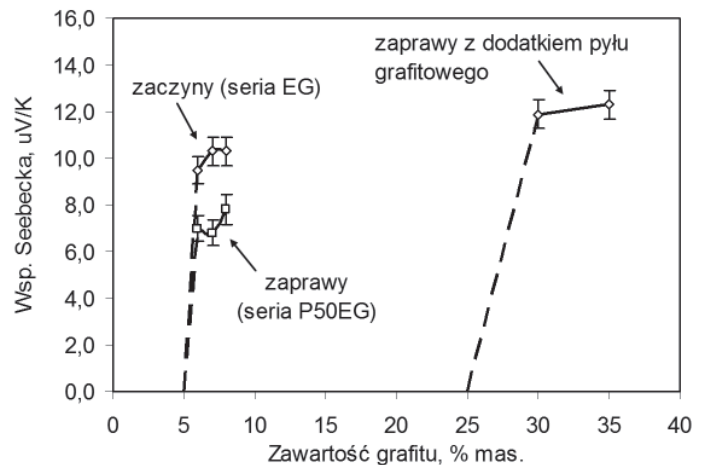
Zaprawy z dodatkiem grafitu wykorzystać można również do monitoringu naprężeń mechanicznych. Na rysunku 8 przedstawiono zmiany rezystywności zapraw w funkcji przykładanego obciążenia. Maksymalne wywołane naprężenie w próbkach stanowiło około 50% wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw.

Rysunek 9 przedstawia zdjęcia SEM ilustrujące porowatą, „harmonijkową” mikrostrukturę ziaren grafitu ekspandowanego (A) oraz typowy obraz rozartych ziaren w czasie mieszania. Zaobserwowano zwartą mikrostrukturę produktów hydratacji cementu przylegającą do płytek grafitu (C). Spowodowane jest to prawdopodobnie hydrofilowym charakterem modyfikatorów grafitu wprowadzonych.



Rys. 6. Napięcie termoelektryczne generowane przez zaprawy z 6 i 7% mas. grafitu ekspandowanego w funkcji temperatury

Fig. 6. Thermoelectric force generated by the mortars with 6 and 7% by mass of expanded graphite



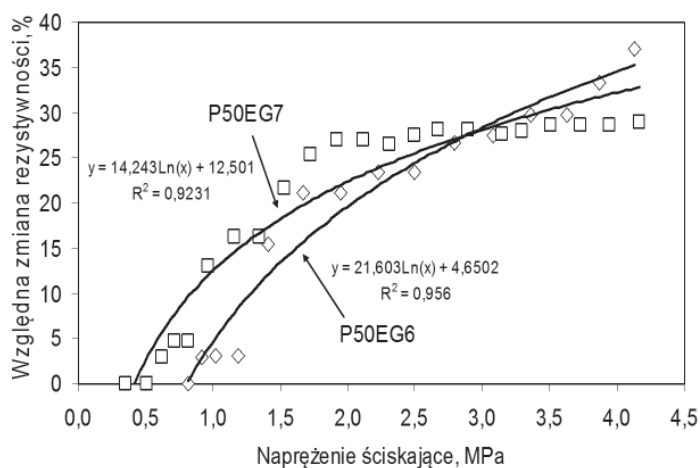
Rys. 7. Współczynnik Seebecka zapraw z dodatkiem grafitu ekspandowanego

Fig. 7. Seebeck coefficient of mortars with expanded graphite addition

In Fig. 7 the Seebeck coefficient vs. the expanded graphite content is shown; the data obtained for the samples doped with graphite powder, taken from (9) are plotted simultaneously for comparison.

The mortars with graphite can be applied for monitoring of mechanical stress. In Fig. 8 the changes of resistivity vs. compressive strength are shown. The maximum stress induced in the specimens was on the level about 50% of compressive strength of mortars.

In Fig. 9 the SEM observations are illustrated. The porous “bellows” - like microstructure of expanded graphite grains (A) is clearly visible, subsequently the grains exfoliated on preparing the mixture. The compact, dense microstructure of hydrated cement product adjacent to the graphite plates was found (C). This is the consequence of hydrophilic character of graphite modifiers introduced on intercalation of this material.



Rys. 8. Względna zmiana rezystywności zapraw z 6 i 7% mas. grafitu ekspandowanego

w funkcji naprężenia ściskającego

Fig. 8. Relative changes of mortars resistivity with 6 and 7% by mass of expanded graphite as a function of compressive strength

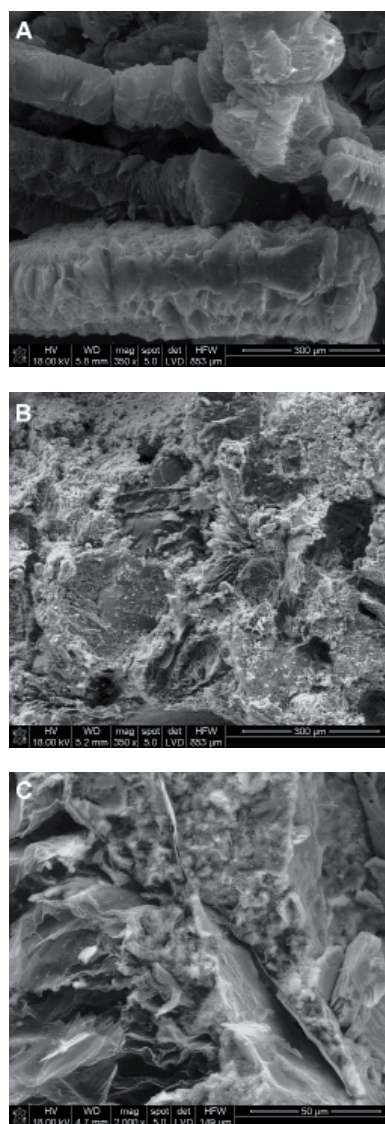
dzanych na etapie jego interkalacji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że kompozyty cementowe z dodatkiem grafitu ekspandowanego w ilości przekraczającej próg perkolacji charakteryzują się właściwościami elektrycznymi (rezystywność, efekt Seebecka) które można wykorzystać do monitoringu temperatury i naprężeń mechanicznych. Znacznie wzrasta przewodnictwo cieplne takich kompozytów, a właściwości mechaniczne ulegają pogorszeniu. Próg perkolacji grafitu ekspandowanego w zaprawach cementowych wynosi około 7%, co stanowi wartość około pięciokrotnie mniejszą niż w przypadku dodatku pyłu grafitowego. Tak modyfikowane zaprawy wykazują stosunkowo dużą czułość na zmiany temperatury i naprężeń mechanicznych.

Literatura / References

1. S. Wen, D. D. L. Chung, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1989-1993 (1999).
2. M. Sun, Z. Li, Q. Mao, D. Shen, *Cem. Concr. Res.*, **28** 549-554 (1998).
3. F. Reza, G. B. Batson, J. A. Yamamuro, J. S. Lee, J. Mater. Civil. Eng., **15**, 476-483 (2003).
4. E. Teomete, T. K. Erdem, *Cement Wapno Beton*, **78**, 78-91 (2011).
5. S. Wen, D. D. L. Chung, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 661-664 (2000).
6. Hh. Li, H. Xiao, J. Ou, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 435-438 (2004).
7. W. Pichór, *Kompozyty*, **9**, 164-169 (2009).
8. W. Pichór, K. Mars, E. Godlewska, R. Mania, *Kompozyty*, **10**, 149-153 (2010).
9. W. Pichór, *Materiały ceramiczne*, **62**, (2010) 161-165 (2010).
10. S. Wei, D. D. L. Chung, *Carbon*, **40**, 2495-2497 (2002).
11. W. Pichór, *Kompozyty*, **10**, 175-180 (2010).



Rys. 9. Obserwacje SEM: ziarna grafitu ekspandowanego (A), częściowo roztarte ziarna grafitu ekspandowanego w matrycy cementowej (B), produkty hydratacji cementu przylegające do płytek grafitu (C)

Fig. 9. SEM microphotograph of expandable graphite grains after thermal treatment (A), partially exfoliated graphite grains introduced to cement mortar (B) and hydration products located on smooth surfaces of graphite (C)

4. Conclusions

Basing on the results of experiments one can find that the cement composites with expanded graphite addition in amount exceeding the percolation threshold exhibit electric properties (resistivity, Seebeck effect) which can be applied for monitoring the temperature and mechanical stresses. The thermal conductivity of these composites significantly increases and the mechanical properties are reduced. The percolation threshold of graphite in cement mortars is on the level of about 7% and this value is about five times lower than in the case of graphite powder. The mortars modified in such a way reveal relatively high sensitivity for the changes of temperature and mechanical stress.