

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра химической технологии

Влияние углеродных материалов на свойства цементных композитов

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления

Института химии
наименование факультета

Дулгеровой Елизаветы Георгиевны
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

ДОЦЕНТ, К.Т.Н.
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Е.С. Свешникова
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2025

Введение

В современном мире строительство является одним из наиболее перспективных направлений, создание новых конструкционных композиционных материалов на основе цемента является актуальным.

При микроармировании бетон имеет в несколько раз более высокие прочностные характеристики. Используется армирование цемента различными волокнистыми материалами природного или синтетического происхождения, которые отличаются не только своими физико-механическими и химическими свойствами, но и ценой и экологической безопасностью.

Вводимые в бетонную смесь дисперсные добавки отходов углеродного волокна позволяют придать новые свойства цементному камню и бетону в целом, повысить его технологические и эксплуатационные характеристики за счет микроармирования и эффективного взаимодействия поверхности волокна с цементной матрицей, обусловленной высокими адгезионными характеристиками.

Увеличение прочности при сжатии и изгибе армированного бетона обеспечивает высокую технико-экономическую эффективность и конкурентоспособность конструкций на его основе.

Нетканые углеродные материалы после использования в качестве изоляции в высокотемпературных печах нуждаются в утилизации, что очень проблематично. Использование таких отходов в качестве армирующего элемента может быть целесообразным с экономической и экологической точек зрения.

Все вышеперечисленное позволяет рассмотреть вопросы вторичного использования таких материалов для создания современных композитов, так как армирование бетона позволяет уменьшить трещинообразование за счет передачи нагрузки с цементного камня на высокопрочные углеродные частицы.

Основное содержание работы

Цемент

Цемент – это важнейший стройматериал, гидравлическое вяжущее вещество: после смешивания с водой оно сначала схватывается на воздухе, а затем продолжает твердеть и набирать прочность даже под водой. Основу цемента составляет портландцементный клинкер, где суммарная доля $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (трехкальциевый силикат) и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (двухкальциевый силикат) – не меньше 67% от массы, соотношение CaO/SiO_2 – минимум 2,0, содержание MgO – не более 5%. Портландцемент обладает рядом ключевых характеристик, которые определяют его качество и область применения. К ним относятся: прочность, сроки схватывания, равномерность изменения объема, тонкость помола, плотность, водопотребность, водоотделение, морозостойкость, тепловыделение, сцепление (адгезия).

Химический состав клинкера. Основные оксиды в клинкере — это CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Однако на свойства цемента также влияют примеси: MgO , SO_3 , а также K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 и Mn_2O_3 . Примерное содержание оксидов в клинкере: CaO – 62-67%, SiO_2 – 20-24%, Al_2O_3 – 4-7%, Fe_2O_3 – 2-5%, MgO , SO_3 и др. – 1,5-4%.

Минералогический состав клинкера. При обжиге основные оксиды образуют минералы, а их соотношение выражается через коэффициент насыщения (КН) и модули (силикатный и глиноземный).

Основные минералы клинкера: алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S) – 42-65%, белит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S) – 15-50%, трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) – 2-15%, четырехкальциевый алюмоферрит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF) – 10-25%.

Модули и коэффициент насыщения.

Силикатный модуль (n) = $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Обычно значения силикатного модуля в пределах от 1,7 до 3,5.

Глиноземный модуль (p) = $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$. Обычно значения силикатного модуля в пределах от 1,0 до 2,5.

Коэффициент насыщения (КН) – показывает соотношение CaO ,

связанной в минералах. Рассчитывается по формуле, показанной на рисунке 1. Величина КН обычно находится в пределах от 0,85 до 0,95.

$$KH = \frac{CaO_{общ} - CaO_{св} - 1,65 Al_2O_3 - 0,35 Fe_2O_3 - 0,7 SO_3}{2,8(SiO_{2общ} - SiO_{2св})}$$

Рисунок 1 – формула расчета коэффициента насыщения портландцементного клинкера.

Влияние модулей на свойства цемента. Высокий силикатный модуль (n) для цемента означает большее содержание C_3S и C_2S , что дает медленное твердение, но высокую прочность со временем. Высокий глиноземный модуль (р) означает большее содержание C_3A , что дает быстрое твердение, но меньшую долговечность в агрессивных средах.

Производство портландцемента включает четыре ключевых технологических этапа: добыча сырья, приготовление сырьевой смеси, обжиг сырья, помол клинкера с добавками.

В качестве сырья для производства портландцемента используют:

- Карбонатные компоненты: известняк, мел, мергель,
- Глинистые материалы: глины, суглинки, сланцы,
- Промышленные отходы: доменные шлаки, нефелиновый шлам,
- Минерализаторы: флюорит, фосфогипс,
- Корректирующие добавки: железосодержащие (пиритные огарки), глиноземистые (бокситы, каолины), кремнеземистые (кварцевые пески, трепелы),
- Гипс (двуводный, полуводный, ангидрит)

Цементные композиты

Композиционные материалы (композиты) представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов: армирующих элементов (волокна, частицы, слои), матрицы (связующая фаза, обеспечивающая целостность структуры).

Цементные композиты – это материалы, получаемые путем комбинирования цемента с другими компонентами, такими как полимерные

волокна или другие материалы. Основной композиционный материал, получаемый из портландцемента – бетон – это искусственный каменный строительный материал, получаемый в результате затвердевания смеси, состоящей из вяжущего вещества (портландцемента), заполнителей (песок, щебень, гравий) и воды.

Основные виды цементных композитов:

1. Фибробетон.

Это бетон, усиленный дисперсными волокнами (фибрами) для повышения прочности на растяжение и ударной вязкости. Бетон может армироваться стальной фиброй, стекловолокном, базальтовыми, углеродными, асбестовыми волокнами, полимерными фибрами.

2. Железобетон.

Цементный композит, где стальная арматура воспринимает растягивающие напряжения, а бетон – сжимающие.

3. Текстильбетон (Textile-Reinforced Concrete, TRC)

Армирован сетками из углеродных, стеклянных или арамидных волокон, применяется в тонкостенных конструкциях.

4. Наноцементные композиты

Содержат наномодификаторы (например, углеродные нанотрубки), повышающие прочность и долговечность.

Рассмотрим разновидности фибробетонов. В качестве армирующего компонента в фибробетонах могут использоваться металлические, стеклянные, базальтовые, асбестовые, синтетические полимерные и углеродные волокна.

Структура бетона с использованием базальтовых волокон приближается к структуре бетона, армированного стальными сетками, но недостатком такого бетона является неоднородность композиции.

Изделия, армированные полипропиленовыми волокнами, характеризуются значительными деформациями даже при небольших нагрузках растяжения, что объясняется низкой адгезией полипропилена в цементной матрице. Эти изделия с течением времени теряют свои прочностные свойства,

имеют высокую истираемость поверхности и горючесть при воздействии открытого пламени.

Перспективным является использование углеродных волокон, обладающих в сочетании с низкой плотностью высокой прочностью и высоким модулем упругости. Углеродные волокна могли бы быть идеальным армирующим материалом для бетонов, если бы не их высокая цена. В данной работе мы рассмотрим использование добавки отходов углеволокна (ОУВ). Углеродная фибра модифицирует структуру цементного камня за счет микроармирования, усиления контактной зоны межфазного взаимодействия, химического взаимодействия поверхности волокон и минералов цемента.

Углеродные волокна

Углеродные волокна могут иметь разнообразную форму: нити, жгуты, ленты, войлок, ткани. Используются для армирования композитных материалов на основе синтетических смол, а также углерода, металлов, керамики и стекла. Придают композитам дополнительную прочность и жесткость, сопротивление усталости превышающее, чем для стали. Термоустойчивы, химически инертны. В результате химической или физической активации могут развивать удельную поверхность до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, могут быть сорбентами и носителями для катализаторов.

Процесс получения углеродных волокон включает в себя 3 этапа: окисление, карбонизация, графитизация. На рисунке 2 представлена схема получения углеродных волокон из полиакрилонитрила.

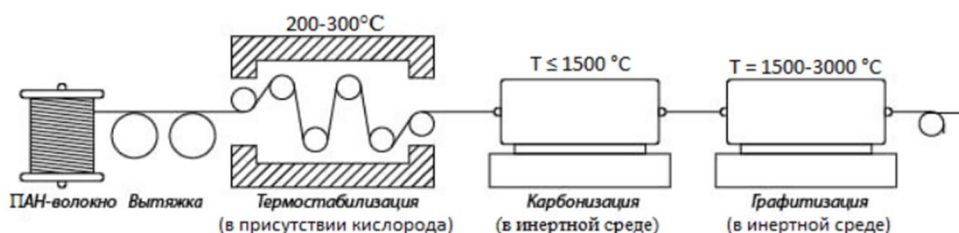


Рисунок 2 – Получение углеродных волокон из полиакрилонитрила.

Процесс окисления представляет собой прогрев исходного волокна при температуре $200-250^\circ\text{C}$. В течение термостабилизации протекают такие процессы как структурирования и деструкция полимера. При структурировании

происходит перестройка линейных макромолекул в молекулы с лестничной структурой. По ходу процесса протекает окислительное дегидрирование углеводородной цепи с образованием сопряженных связей $C=C$ и полимеризация нитрильных групп. Реакция деструкции приводит к расщеплению химических связей, выделению низкомолекулярных продуктов и деградации структуры ПАН-волокна.

Для получения высокопрочных волокон температура карбонизации должна быть в диапазоне $1500-1600^{\circ}C$. На ранних стадиях карбонизации протекают реакции сшивания в окисленном ПАН, формируется циклическая структура за счет дегидратации и деазотирования. Слишком высокая скорость карбонизации вносит дефекты в структуру углеродных волокон, слишком низкая скорость вызывает потерю большого количества азота на ранних стадиях (определенное содержание азота является предпочтительным для высокопрочных углеродных волокон).

Графитизацию проводят при температурах до $2600-2800^{\circ}C$ в печах в инертной среде. Волокно теряет в массе 5-8%, повышение упругости достигается за счет упорядочивания кристаллической структуры и создания преимущественной ориентации кристаллов. Содержание углерода в графитизированном волокне выше 99%.

На стадии формовки волокна продавливают через отверстия с вытяжкой, в результате волокна приобретают форму нитевидных образований, длина которых сильно превышает их диаметр. Полученные волокна стабилизируют кислотной обработкой и формируют в твердой фазе.

Исследование влияния различных видов наполнителей на цементные композиты

При производстве фибробетонов используются волокна различного происхождения и структуры: металлические (стальные), стеклянные, синтетические (полипропиленовые), базальтовые, углеродные.

Сравним физико-механические характеристики стальных, стеклянных, полипропиленовых, базальтовых и углеродных волокон в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительный анализ физико-механических характеристик волокон.

Наименование волокна	Плотность, г/см ³	Прочность на растяжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Стальное	7,8	600-3150	190000-210000	3-4
Стеклянное	2,6	1800-3850	7000-8000	1,5-3,5
Полипропиленовое	0,9	400-700	3500-8000	10-25
Базальтовое	2,7	1600-3200	7000-11000	1,4-3,6
Углеродное	2,0	2000-3500	200000-250000	1,0-1,6

В исследовании была описана микроструктура цементного композита с добавкой углеродных волокон (рис. 3 – микроскопические снимки углеродного волокна). Положительный эффект добавления малого количества углеродных волокон был отмечен после испытания образцов на прочность ГОСТ 30744-2001, при исследовании термической стойкости композита. Это обусловлено тем, что в образцах цементного композита образуется фрагментарная структура, представляющая собой уплотненные микрзоны (рис. 4).

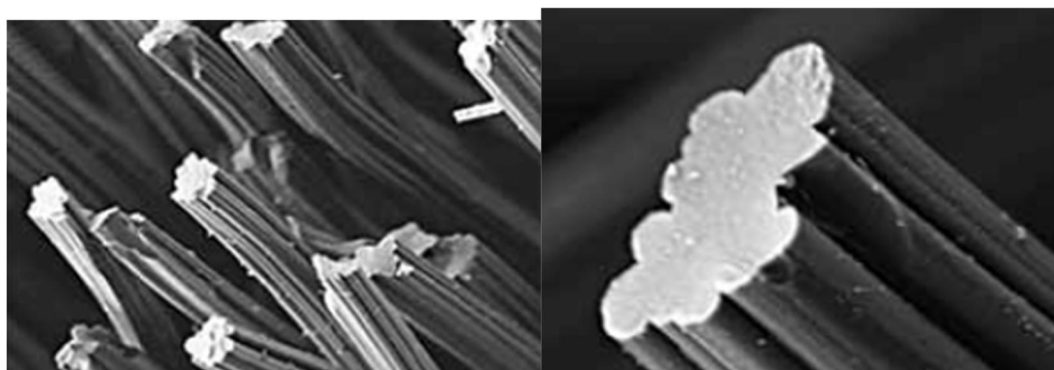


Рисунок 3 – Углеродное волокно.

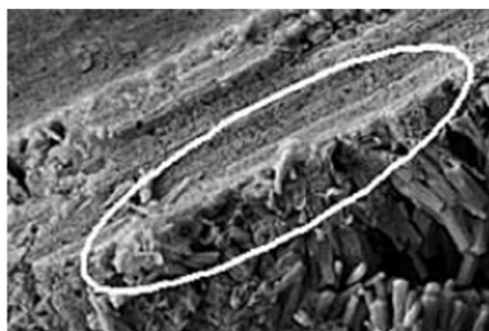


Рисунок 4 – Микроструктура цементного композита с углеродным волокном (0,5 масс.%).

На базе ООО «Цементум Волга» был проведен эксперимент с цементом марки ЦЕМ I 42.5Н (портландцемент нормальный). На рисунке 5 представлены

средние значения результатов физико-механических испытаний данной марки цемента, не включающей в себя никаких добавок.

Средние значения результатов физико-механических испытаний

Показатель	Единица измерения	Фактическое значение	Предел значения по ГОСТ 31108-2020
Остаток на сите с размером отверстий 45 мкм	%	4.6	-
Удельная поверхность по Блейну	см ² /г	3384	-
Нормальная густота цементного теста	%	27.8	-
Начало схватывания	мин	170	не ранее 60
Конец схватывания	мин	215	-
Предел прочности при сжатии 2 суток	МПа	24.1	не менее 10
Предел прочности при изгибе 2 суток	МПа	4.6	-
Предел прочности при сжатии 28 суток	МПа	53.1	42.5-62.5
Предел прочности при изгибе 28 суток	МПа	7.9	-
Равномерность изменения объема	мм	0.6	не более 10

Рисунок 5 – Средние значения результатов физико-механических испытаний марки ЦЕМ I 42.5Н.

В качестве добавки в составе цемента были использованы: полипропиленовая фибра, базальтовая фибра, отходы углеродного волокна.

В эксперименте было использованы отходы углеродного волокна, средняя длина которых 5 мм, средний диаметр 6,5 мкм (содержание углерода в волокне 98%), полипропиленовая фибра, средняя длина волокон которой составляет 12 мм, средний диаметр 20-25 мкм, базальтовая фибра, средняя длина волокон которой составляет 12 мм, средний диаметр 13-17 мкм. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты физико-механических испытаний цемента марки ЦЕМ I 42.5Н с добавкой углеродного волокна.

Испытываемая добавка	Количество испытываемой добавки, %	Нормальная густота цементного теста, %	Сроки схватывания		Прочность на изгиб		Прочность на сжатие	
			начало	конец	2 сут.	28 сут.	2 сут.	28 сут.
-	0,0	27,9	135	170	4,4	8,6	22,8	46,2
Полипропиленовая фибра	0,5	27,5	135	170	4,7	8,9	23,1	46,3
	1,0	27,8	135	170	4,9	9,0	23,5	46,7
Базальтовая фибра	0,5	27,7	135	170	5,1	9,0	23,3	46,8
	1,0	27,7	135	170	5,3	9,2	23,5	47,0
Углеродное волокно	0,5	28,0	135	170	6,3	10,2	32,2	60,0
	1,0	27,6	135	170	6,5	10,4	34,5	62,4

Фибровые добавки не оказывают влияния на сроки схватывания и нормальную густоту цементного теста.

Сравним прирост прочности для каждой добавки, выраженный в

процентах, в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение прироста прочности на изгиб и сжатие на 2 и 28 сутки для каждого испытываемого образца.

Наименование волокна	Количество добавленного волокна, %	Прирост прочности на изгиб, 2 сут., %	Прирост прочности на изгиб, 28 сут., %	Прирост прочности на сжатие, 2 сут., %	Прирост прочности на сжатие, 28 сут., %
Полипропиленовое	0,5	6,8	3,5	1,3	0,2
	1,0	11,3	4,7	3,0	3,5
Базальтовое	0,5	15,9	4,7	2,1	2,3
	1,0	20,4	7,0	3,1	3,7
Углеродное	0,5	43,2	18,6	41,2	29,9
	1,0	47,7	20,9	51,3	35,1

В результате исследования выявлено, что полипропиленовая фибра дает хороший прирост прочности на изгиб на 2 сутки, но с течением времени прирост прочности практически не изменяется. Прирост прочности на сжатие образцов с полипропиленовой фиброй является отрицательным, что означает, что фибра ухудшает прочность цемента на сжатие. Прирост прочности на изгиб образцов с базальтовой фиброй имеет высокие значения на 2 сутки, но далее снижается. Прирост прочности на сжатие образцов с базальтовой фиброй очень мал. Результаты исследования показывают, что углеродное волокно в количестве 0,5 и 1,0 масс. % дает максимальный прирост прочности на изгиб и сжатие в раннем возрасте образца, далее процент прироста прочности снижается практически в половину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что введение небольших количеств различных видов наполнителей увеличивает прочностные характеристики цементных композитов.

Рассмотрено влияние различных волокнистых наполнителей на прочностные свойства строительных цементов.

Изучено влияние фибровых добавок полипропиленового, базальтового и отработанного углеродного волокон на механическую прочность цементных композитов. Углеродные волокна в количестве 1,0% дают прирост прочности на сжатие 51,3% в раннем возрасте образца (полипропиленовые – 3,0%, базальтовые – 2,1%).