

**Электрохимическое исследование влияния минералогического и гранулометрического состава мелких заполнителей на пористую структуру дорожного цементобетона**

Бондаренко С.Н.<sup>1</sup>, Васильева Е.И.<sup>1</sup>, Бондаренко А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Мюнхенский технический университет  
Мюнхен, Германия

*Показаны возможности метода импедансной спектроскопии для оценки влияния мелкого заполнителя на механизм и схемы твердения цементного камня, а также для неразрушающего мониторинга изменений пористой структуры конгломератного материала при его формировании и разрушении в процессе эксплуатации.*

***Введение***

Современные тенденции предполагают широкое использование в строительстве сооружений и автомобильных дорог бетонов, в частности цементобетонов. В процессе формирования цементобетонных материалов конгломератного типа возникает необходимость мониторинга процессов структурообразования, формирования и перестройки поровой структуры, разрушения цементобетонного материала в составе дорожного покрытия в процессе эксплуатации. Одним из перспективных методов, который в последнее десятилетие все активнее используется для исследования физико-химических процессов формирования и разрушения композиционной структуры дорожных цементобетонных конгломератов является неразрушающий метод электрохимической импедансной спектроскопии.

Сравнение спектров импеданса, сформированных в различных условиях образцов цементобетона, позволяет выявить тенденции изменения характерных особенностей спектров при формировании конгломератной структуры в условиях твердения, набора прочности

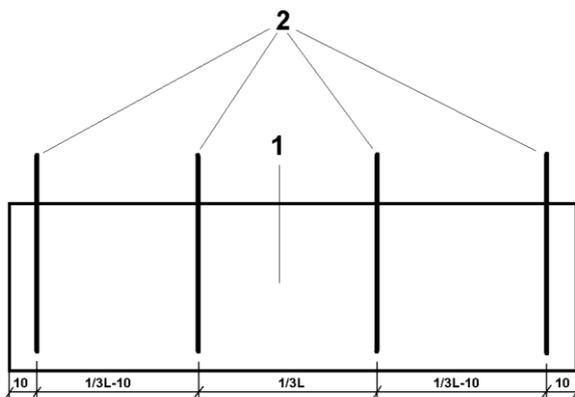
и последующего воздействия окружающей среды, в том числе при их контакте с влагой. Нами показаны возможности использования электрохимических методов для решения задач в области технологии цементобетона, в частности по оптимизации состава цементобетонной смеси для дорожных покрытий с использованием гранитных отсевов в качестве мелкого заполнителя, а также по оптимизации минерального и гранулометрического состава. Электрохимический подход к исследованию свойств цементобетона с использованием сравнительного анализа спектров импеданса даёт возможность количественно характеризовать результаты изменений, имеющих место при твердении и формировании структуры цементобетона и при последующей коррозии и трансформации (перестройки) пористой структуры в процессе эксплуатации под воздействием различных факторов окружающей среды [1-3].

Проведено исследование кинетики процессов удаления несвязанной воды из открытых пор стандартных образцов цементобетонных материалов, приготовленных с использованием кварцевого песка и гранитного отсева в качестве мелких минеральных заполнителей различного гранулометрического состава. Для обеспечения большей плотности и меньшей структурной пористости были изготовлены две серии образцов с использованием фракций мелкого заполнителя с различным гранулометрическим составом. Нами было проведено также исследование процессов генезиса пористой структуры и разрушения полученных образцов цементобетонного материала под действием циклического заморзания и оттаивания во влажной среде (испытания на морозостойкость).

### ***Методика приготовления образцов цементобетонных материалов для электрохимических измерений***

Для проведения электрохимических измерений были изготовлены образцы в виде стандартных балочек с размерами 40x40x160 мм, которые обычно используются для проведения испытаний прочностных характеристик в соответствии с ГОСТ 10180-2012 (Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам). В качестве исходных компонентов для приготовления использовался портландцемент марки М 500 и мелкий заполнитель с различным гранулометрическим и минеральным (кварцевый песок, гранитные отсевы) составом с соотношением Ц : П(ГО) = 1 : 3. Цементное те-

сто имело нормальную густоту (отношение В:Ц = 27%) и период схватывания около 60 минут. В процессе формирования каждая ба- лочка-образец снабжалась четырьмя стальными электродами уста- новка которых в образце проводилась по схеме, которая позволяла регистрировать спектры импеданса и контролировать влияние воз- можных различий потенциалов электродов на их электрохимиче- ский отклик, а также исследовать эффекты, связанные с различием в расположении электродов (т.н. четырёхэлектродная конфигурация в импедансных измерениях).



1 – образец цементобетона; 2 – электроды (расстояние между электродами выбира- лось с учетом реальной длины образца L)

Образцы, приготовленные таким образом, выдерживались в ван- не с гидравлическим затвором в течение 28 суток для полного за- твердевания и окончательного формирования структуры.

Исследование электрохимических свойств образцов полученных цементобетонных материалов выполнялось в интервале частот пе- рменного тока от 0,01 Гц до 100000 Гц с помощью электрохимиче- ского прибора - потенциостата *muна Gamry C300* с использованием специальных программ для анализа полученных спектров импе- данса. Амплитуда зондирующего воздействия при получении спек- тров импеданса составляла 10 мВ.

***Результаты исследования влияния минерального  
и гранулометрического состава мелкого заполнителя  
на открытую пористую структуру образцов  
цементобетонных материалов***

Для оценки влияния гранулометрического состава мелкого заполнителя на открытую пористую структуру образцов цементобетонных материалов были изготовлены образцы с использованием в качестве мелкого заполнителя фракционированного кварцевого песка и гранитных отсеков с фракциями частиц имеющих три типа размеров: от 0,32 до 0,63 мм, от 0,63 до 1,25 мм и от 1,25 до 2,5 мм.

Ранее, были проведены исследования зависимости спектров импеданса цементобетонных конгломератов на различных стадиях их твердения [4,5]. Из представленных на рисунках А и В графиках зависимостей можно отметить общую тенденцию изменения спектров импеданса при твердении с течением времени. При затвердевании происходит прогнозируемое увеличение как мнимой, так и действительной частей импеданса. Это, по всей вероятности, связано с закупориванием и зарастанием различных пор и каналов, обеспечивающих передвижение раствора внутри конгломерата. Очевидно, что в процессе твердения наибольший вклад в электропроводность образца вносит именно проводимость раствора внутри формирующегося порового объема, а не твердофазная проводимость посредством ионов. Электрохимическое исследование образцов, высушенных до полного удаления несвязанной в объеме цементобетонных конгломератов влаги показало, что их импеданс во много раз больше импеданса для тех образцов, которые находились в процессе твердения или в плотном контакте с водой (см. далее рисунки А и В).

На рисунках А и В представлены типичные спектры импеданса цементобетонного конгломерата при затвердевании во времени в насыщенной влагой атмосфере. Спектры представлены в координатах зависимости мнимой части от действительной. Численные обозначения на графиках соответствуют количеству дней, прошедших с момента приготовления материала. Стрелка указывает тенденцию в изменении спектров. При увеличении импеданса до значений более 100 кОм возникала существенная погрешность при измерении импеданса на малых частотах, поэтому представленные на рисунках

А и В результаты ограничены спектром, полученным после высушивания образца в течение 35 дней.

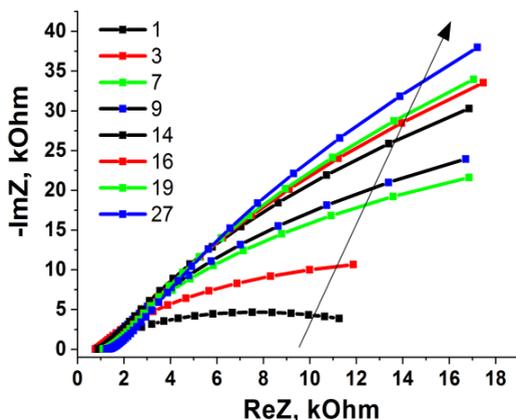


Рис. А.

После полного отвердевания в течение 28 суток образцы цементобетона помещали в сухую атмосферу и в процессе высыхания для них регистрировались спектры импеданса. Электрохимическое исследование высушиваемых в течение длительного промежутка времени образцов показало, что их импеданс во много раз больше импеданса тех образцов, которые находились в процессе затвердевания в контакте с водой.

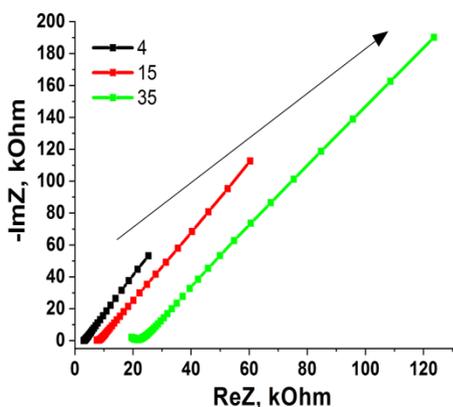


Рис. В.

Характеристика и оценка вклада открытой пористости в структуру цементобетонных образцов с мелким заполнителем различного гранулометрического состава давалась путём сравнительного сопоставления спектров импеданса и содержания несвязанной воды в открытых порах, определяемого путём взвешивания этих образцов в насыщенном водой состоянии до и после высушивания до постоянного веса. Все высушенные образцы перед проведением дальнейших электрохимических исследований выдерживались в присутствии воды в течение двух суток для полного насыщения пор влагой, а затем путём взвешивания образца оценивался объём открытой пористости. Вид спектра импеданса для полностью высушенного образца восстанавливался до практически идентичного с исходным после контакта с водой в течение двух суток. Вышесказанное иллюстрируется спектрами импеданса, приведенными далее на рисунках С и D.

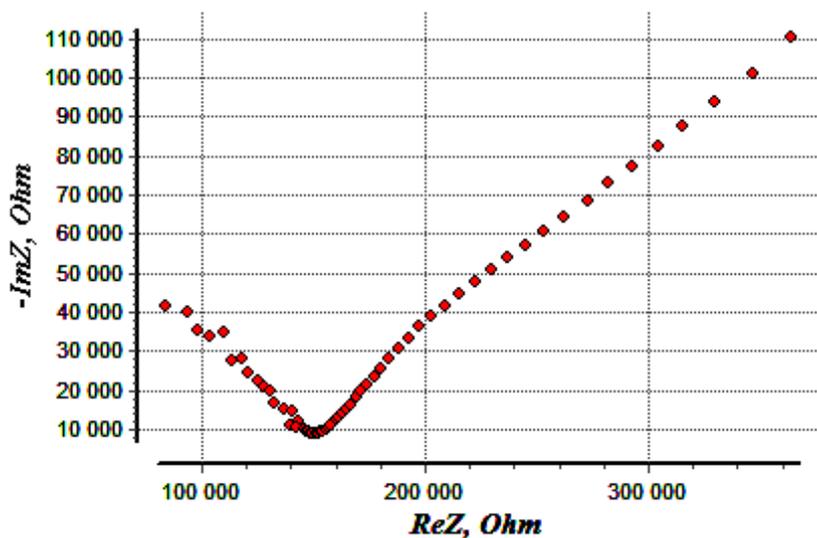


Рис. С. Типичный спектр импеданса исходного образца цементобетона с мелким заполнителем С из гранитного отсева после затвердевания и последующего контакта с водой с течение двух суток

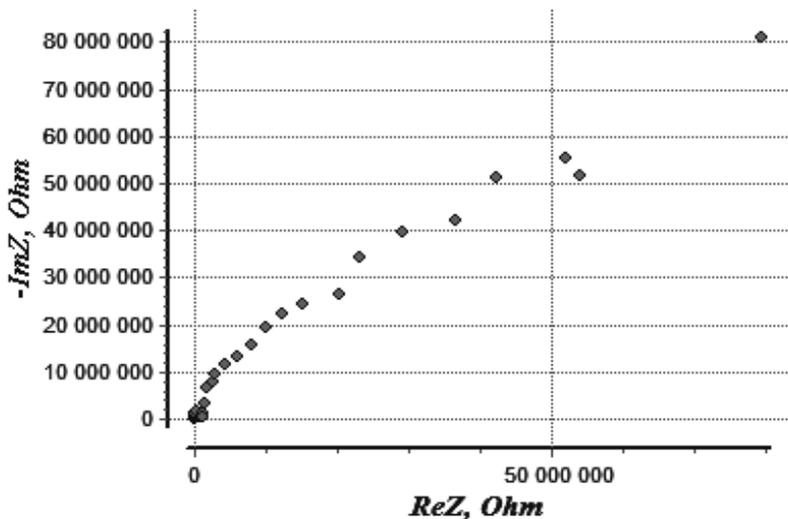


Рис. D. Типичный спектр импеданса исходного образца цементобетона с мелким заполнителем из гранитного отсева после последующего высушивания с полным удалением воды из открытых пор

Анализ характера изменения спектров импеданса показывает, что параметры, соответствующие изменению сопротивления материала при высушивании возрастают. Это объясняется уменьшением количества проводящего раствора в порах. Электрическая ёмкость при высушивании уменьшается. Анализ полученных спектров с использованием эквивалентных схем показал, что материал, характеризующийся наибольшим размером частиц и, следовательно, наибольшим размером пор, во влажном состоянии обладает наименьшим сопротивлением и наибольшей ёмкостью по сравнению с другими исследованными материалами. Однако его параметры изменяются при высушивании. Это связано с относительной лёгкостью удаления раствора из внутренних пор по широким каналам. Материал, образованный наполнителем с частицами наименьшего размера менее других чувствителен к высушиванию. Эти тенденции чётко проявляются при сопоставлении полученных спектров импеданса с использованием эквивалентной схемы [3]. Изменение пористости было смоделировано посредством насыщения образца материала водой и последующего циклического замораживания при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа. После замора-

живания образец выдерживался в течение часа при комнатной температуре, после чего регистрировался его спектр импеданса. В результате последовательного повторения циклов замораживание – оттаивание отмечалось постепенное уменьшение сопротивления материала и увеличение электрической ёмкости, что показывает анализ и сравнение спектров импеданса. Эти изменения, очевидно, связаны с механическим расширением пор в процессе замораживания раствора. Увеличение объёма пор в циклах замораживание – оттаивание сопровождается дополнительным их наполнением проводящим компонентом (раствором), а также появлением новых каналов переноса заряда.

### *Заключение*

На основании проведенных исследований и сравнительного критического анализа полученных результатов установлена корреляционная связь между электрохимическими параметрами полученных спектров импеданса, показателями образующегося при формировании в процессе твердения конгломератного цементобетонного материала открытого порового пространства и фракционным (гранулометрическим) составом некоторых видов мелких минеральных заполнителей

Построение калибровочной зависимости параметров импедансного спектра от содержания несвязанной воды в порах конгломератного цементобетонного материала и гранулометрического состава мелкого минерального заполнителя предоставляет возможности неразрушающего контроля изменения структурных и прочностных характеристик конгломератного цементобетонного материала в процессе генезиса пористой структуры при твердении и в процессе эксплуатации дорожных покрытий под действием механических нагрузок и активных факторов окружающей среды.

### *Литература*

1. Ragoisha, G.A., Bondarenko, A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // Solid State Phenomena Vol. 90–91. 2003. P.103–108

2. Ragoisha, G.A., Bondarenko, A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta* Vol. 50. 2005. P. 1553–1563.

3. Bondarenko, A.S., Ragoisha, G.A., EIS Spectrum Analyser, 2013 [Электронный ресурс: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> ]

4. Бондаренко, С.Н., Рагойша, Г.А., Чулкин, П.В. и др. Возможности метода импедансной спектроскопии для оценки влияния мелкого заполнителя на механизм и схемы твердения цементного камня // *Журнал Пермского национального исследовательского политехнического университета «Транспорт, Транспортные сооружения, Экология»*. – 2015 – № 4. С. 33–45.

5. Бондаренко, С.Н., Рагойша, Г.А., Чулкин, П.В. и др. Исследование процесса твердения цементобетонного конгломерата методом импедансной спектроскопии // *Наука и техника*, № 6, 2015. – С. 63–73.