

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТОБЕТОННОГО КОНГЛОМЕРАТА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Канд. хим. наук БОНДАРЕНКО С. Н.¹⁾, асп. ЧУЛКИН П. В.²⁾, канд. хим. наук РАГОЙША Г. А.³⁾,
студ. КОЛИКОВ А. О.¹⁾, канд. хим. наук БОНДАРЕНКО А. С.⁴⁾*

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь),

³⁾НИИ физико-химических проблем БГУ (Минск, Республика Беларусь),

⁴⁾Мюнхенский технический университет (Мюнхен, Германия)

E-mail: Ander250@mail.ru

Одним из перспективных направлений в обеспечении сохранности и увеличения сроков службы дорожных одежд является строительство автомобильных дорог с цементобетонными покрытиями. Современные тенденции обеспечения качества дорожного строительства предусматривают необходимость контроля и управления процессами твердения и последующего разрушения материала при формировании и эксплуатации цементобетонного конгломерата, составляющего основу дорожного покрытия. Актуальность мониторинга процессов формирования и разрушения цементобетонных материалов показывает и многолетняя практика эксплуатации автомобильных дорог на их основе. В качестве инструмента для решения данной задачи предложен и опробован метод импедансной спектроскопии.

Для проведения испытаний изготавливали экспериментальные образцы цементобетона, в которых в качестве мелкого заполнителя использовали фракционированный кварцевый песок и гранитный отсев с размерами частиц от 0,63 до 2,50 мм. Изучены зависимости сопротивления (импеданса) от частоты переменного тока для образцов различной природы и гранулометрического состава. Комплексную величину импеданса измеряли с использованием потенциостата Gamry G300, а анализ спектров и расчет параметров эквивалентной схемы проводили с помощью программы EIS Spectrum Analyzer.

Сравнение спектров импеданса изготовленных образцов цементобетона позволило выявить тенденции изменения параметров спектра при твердении и последующем контакте с влагой для образцов каждого типа. Установлена эквивалентная электрическая схема, характеризующая физико-химические процессы, сопровождающиеся переносом заряда в цементобетонном конгломерате. Показана возможность использования импедансной спектроскопии для решения ряда актуальных задач в области технологии цементобетона, в частности связанных с применением техногенных отходов (гранитных отсеков в качестве мелкого заполнителя), а также оптимизации минерального и гранулометрического составов цементобетонной смеси для дорожных покрытий. Развитие подхода к исследованию свойств цементобетонных материалов на основе анализа спектров импеданса позволит количественно характеризовать протекающие в них процессы, в частности твердение и коррозию бетона.

Ключевые слова: цементобетон, импедансная спектроскопия, эквивалентная схема, мелкий заполнитель, твердение бетона, коррозия бетона, гранитный отсев, кварцевый песок, гранулометрический состав заполнителя.

Ил. 6. Библиогр. 18 назв.

INVESTIGATION OF CEMENT CONCRETE CONGLOMERATE SOLIDIFICATION PROCESS BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

*BONDARENKO S. N.¹⁾, CHULKIN P. V.²⁾, RAGOISHA G. A.³⁾,
KOLIKOV A. O.¹⁾, BONDARENKO A. S.⁴⁾*

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus),

³⁾Research Institute for Physical Chemical Problems Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus),

⁴⁾Munich Technical University (Munich, Germany)

One of the most prospective directions in preservation and increase of service life of road pavements is a construction of automobile roads with cement concrete surface. Modern tendencies for provision of road construction quality presuppose a necessity to control processes of solidification and subsequent destruction of the material while forming and using cement concrete conglomerate being considered as a basic element of the road surface. Multiyear practical experience of automobile road operation using cement concrete pavements reveals an importance for monitoring such processes as formation and destruction of cement concrete materials. An impedance spectroscopy method has been tried out and proposed as a tool for solution of the given problem.

Experimental samples of cement concrete have been prepared for execution of tests, graded silica sand and granite chippings with particle size from 0,63 to 2,50 mm have been used as a fine aggregate in the samples. Dependencies of resistance (impedance) on AC-current frequency have been studied for samples of various nature and granulometric composition. The Gamry G300 potentiostat has been used for measurement of complex impedance value. A spectrum analysis and calculation of equivalent circuit parameters calculation have been carried out while using EIS Spectrum Analyzer program.

Comparison of impedance spectra for the prepared cement concrete samples have made it possible to reveal tendencies in changing spectrum parameters during solidification and subsequent contact with moisture in respect of every type of the sample. An equivalent electrical circuit has been developed that characterizes physical and chemical processes which are accompanied by charge transfer in cement concrete conglomerate. The paper demonstrates a possibility to use an impedance spectroscopy for solution of a number of actual problems in the field of cement concrete technology problems. Particularly, the problems are connected with usage of technogenic wastes (e. g. granite chippings as a fine aggregate) and optimization of mineral and granulometric mix composition for road pavement. Development of an approach for investigation of properties on cement concrete materials on the basis of an impedance spectrum analysis will permit quantitatively to characterize processes which are occurring in them including such processes as concrete solidification and corrosion.

Keywords: cement concrete, impedance spectroscopy, equivalent circuit, fine aggregate, concrete solidification, concrete corrosion, granite chippings, silica sand, aggregate granulometric composition.

Fig. 6. Ref. 18 titles.

Несмотря на определенные успехи в исследовании механизмов твердения вяжущих веществ, почти за столетний период их развития единая и общепризнанная теория еще не разработана [1]. До сих пор до конца не выявлены истинные механизмы процессов твердения цементов и природа сил, приводящих к синтезу и упрочнению структуры, формированию монолитного цементного конгломерата. Не выяснена также роль твердых минеральных заполнителей в развитии этих физико-химических процессов. Обычно исследователи отмечают два типа связей, формирующих прочность цементобетона, – физическое притяжение полярных продуктов гидратации при затворении цемента водой и Ван-дер-Ваальсовы силы [2, 3]. По мере развития процесса твердения, при уменьшении удельной поверхности новообразований и их срастании, прочность будет увеличиваться также за счет формирования сильных химических связей, несмотря на то что при перекристаллизации формирующегося базового каркаса могут проявляться процессы деструкции [4]. Можно ожидать, что образование гидратов происходит не только на поверхности частиц минералов, непосредственно входящих в состав цементного клинкера, но и на достаточно развитой поверхности частиц мелкого заполнителя. При этом поверхность частиц мелкого заполнителя не может оставаться химически инертной, а возможно, играет роль своеобразного катализатора процессов твердения. Существенную роль при твердении вяжущей цементобетонной системы может играть эпитаксиальное наращивание, хотя при этом не всегда

наблюдается структурное соответствие между мелким заполнителем и продуктами твердения (новообразованиями).

В действительности структура цементного клинкера характеризуется наличием кристаллов основных минералов, имеющих определенные размеры и соединенных промежуточным стекловидным веществом сложного состава. В зависимости от размера структурных элементов – кристаллов (кристаллитов) – и их взаиморасположения при данной степени измельчения соотношение площади, занимаемой индивидуальными минералами на поверхности цементных частиц, будет различным. С изменением степени измельчения может меняться также минералогический состав поверхности частиц и соответственно их активность. Таким образом, измельчение влияет и на активность частиц мелкого заполнителя. Поскольку все процессы гидролиза и гидратации полиминеральных компонентов цемента и мелкого минерального заполнителя в конечном счете происходят на границе контакта твердой фазы и воды затворения, основное значение для протекания процессов твердения имеет именно этот химический состав поверхности частиц, который принято называть действующим минералогическим составом. При этом существенную роль также играет величина удельной поверхности частиц мелкого заполнителя, которая зависит от степени их измельчения и химической природы [1–4].

Увеличение тонкости помола некоторым образом нивелирует неоднородность минерало-

гического состава отдельных частиц, вступающих в твердофазные реакции при твердении, и доводит локальный минералогический состав компонентов цементной смеси, реагирующей с водой, до предельного состояния, отвечающего стехиометрии состава, полученного расчетом. В реальной практике технологи, как правило, не обладают исчерпывающей информацией о химическом и фазовом составе цемента, о его полном минералогическом составе, степени кристалличности минералов-компонентов и вкладе стекловидной фазы. Обычно такого рода исходные данные ограничены кругом минералов, определяемых микроскопически, а именно силикатами и алюминатами кальция (C3S, C2S, C3A и др.). Кроме детального знания минералогического состава цемента, ключом к разрешению многих проблем в области технологии цементобетона может быть информация, полученная при изучении влияния размеров частиц мелкого заполнителя, величины его удельной поверхности и химической активности при их участии в формировании цементобетонного конгломерата. Подобная информация может быть определяющей при подборе оптимального компонентного состава.

Исследования процессов гидратации и твердения цементоводных систем с применением электрометрических методик (в частности, радиочастотной диэлектromетрии [5]) показали потенциальную возможность отслеживать динамику свободных носителей (ионов или полярных молекул) в твердеющей цементоводной системе по изменению диэлектрической проницаемости и сдвигу фазы электромагнитного поля. Установлена связь реального времени развития цементоводных систем с образованием ионно-молекулярных ассоциатов в граничных слоях цементных минералов и частиц заполнителя (например, кварцевого песка). Необходимо особо отметить, что граничные водные слои на поверхности раздела «цементные минералы (гидратные фазы) – вода затворения» соответствуют по толщине двойному электрическому слою, и поэтому можно считать, что свойства двойного электрического слоя – это свойства граничных слоев на поверхностях раздела цементных минералов. Двойному электрическому слою в жидкости соответствует аналогичный слой в приповерхностной области

твердого тела. На поверхности частиц заполнителя (например, кварца) при контакте с раствором также образуется проницаемый для ионов электролита слой (около 5 мкм), что исключает инертность поверхности и предполагает самое активное ее участие в развитии цементной дисперсии. Поверхность SiO_2 имеет измененную по сравнению с объемом структуру (эти изменения могут распространяться на глубину в 2–3 монослоя). Для ионных кристаллов (в клинкерных минералах преобладающими являются именно ионные связи) приповерхностный слой – это либо пористый полупроницаемый слой (за счет избирательного растворения в случае оксидов), либо слой с измененной концентрацией и топографией дефектов, а также с мозаичным распределением зарядов по знаку (как в случае гипса). В общих чертах процесс растворения твердых клинкерных минералов в жидкой фазе (воде) можно рассматривать как результат наложения двух процессов: разрушения твердофазной структуры (и отчасти ее диспергирование, это эндотермический процесс) и гидратации, сопровождающейся выделением теплоты (экзотермический процесс) [1–5].

Еще более информативной представляется возможность использования для изучения процессов гидратации и твердения цементобетонных систем новой, успешно развивающейся электрохимической методики – импедансной спектроскопии [6, 7]. Авторами сделана попытка оценить влияние минералогической природы и гранулометрического состава мелкого заполнителя на механизмы и схемы твердения цементобетонного конгломерата с использованием этой новой методики.

Образцы изготавливали в виде стандартных балочек размерами $40 \times 40 \times 160$ мм, которые соответствовали общепринятым размерам образцов для испытаний цемента, но были некоторым образом модифицированы для реализации возможности проведения электрохимических измерений путем внедрения в цементобетонный материал стальных электродов.

В качестве мелкого заполнителя использовали фракционированный кварцевый песок и гранитные отсеивы с размерами частиц от 0,63 до 2,50 мм. Внешний вид частиц этих заполнителей представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид частиц заполнителей: слева – кварцевый песок; справа – гранитный отсев
 Fig. 1. View of filling particles: on the left – silica sand; on the right – granite chippings

Сравнение импедансных спектров (ИС) образцов цементобетона, полученных с использованием двух типов мелких заполнителей, выявило заметное различие их параметров, которое показывает, что метод ИС может быть информативным инструментом в изучении роли поверхностных и других физико-химических свойств мелкого заполнителя в процессах твердения цементобетонного конгломерата.

Определение закономерностей влияния мелких заполнителей, вступающих во взаимодействие с водой и клинкерными минералами в процессе затвердевания, с использованием ИС может способствовать решению ряда технических задач, актуальных для технологии цементобетона, в частности связанных с применением гранитных отсеков в качестве мелкого заполнителя и подбором оптимальных минералогического и гранулометрического составов цементобетонной смеси в целом.

Эффективность использования цементобетона в качестве покрытия автомобильных дорог зависит во многом от его инертности и стойкости по отношению к агрессивным факторам внешней среды, т. е. от коррозионной стойкости. Классическая схема коррозии цементного камня и цементобетона [8, 9] предполагает возможность протекания нескольких основных типов процессов: растворения в воде и вымывания некоторых составляющих компонентов цементного камня; процессов под действием вод, содержащих вещества, вступающие в химические реакции с составляющими цементного камня; процессов, которые приводят к отло-

жению малорастворимых продуктов и веществ, кристаллизующихся в порах и капиллярах, что вызывает значительные растягивающие напряжения, разрушающие цементный камень механически. Таким образом, в результате коррозионных преобразований происходит разрушение монолитной структуры материала: увеличивается пористость цементного камня, возникают внутренние напряжения, формируются микротрещины [10] и, следовательно, снижается его механическая прочность. В результате коррозионного разрушения материала снижаются его первоначальные эксплуатационные характеристики, что в конечном итоге существенно уменьшает устойчивость цементобетонного покрытия к интенсивным механическим нагрузкам.

Поскольку изменение механических свойств цементобетона является результатом протекания ряда скрытых химических и физико-химических процессов, для обеспечения контроля свойств цементобетонных покрытий необходимы методы мониторинга состояния материала и протекающих в нем изменений на ранних стадиях, предшествующих появлению признаков разрушения. Сложность решения данной задачи обусловлена тем, что эти процессы происходят внутри материала, состоящего из большого количества твердых фаз различных веществ, причем состав поверхностного слоя, доступного исследованию, может заведомо отличаться от состава глубинных слоев. Для получения информации о химических и физико-химических процессах, протекающих в объеме (глубо-

ко внутри) цементобетонного покрытия, необходимы чувствительные к этим процессам неразрушающие методы контроля. Одним из наиболее перспективных из них является метод электрохимической импедансной спектроскопии, который в последнее время активно используется в исследованиях коррозии строительных материалов, главным образом железобетона [11].

В литературе имеется информация о применении метода электрохимической импедансной спектроскопии для изучения процессов гидратации в цементном растворе [12, 13] и коррозии металлических конструктивных элементов железобетона [11]. Ранее [12] отмечалась сложность получения информации об изменении состояния бетона после его затвердевания. Однако в последнее время [14] показана возможность успешного получения информативных спектров электрохимического импеданса цементобетона на разных стадиях как в процессе затвердевания цементного раствора, так и в процессе хранения затвердевшего раствора портландцемента в течение последующего (28 сут.) месяца. Авторы [14] использовали в качестве электродов стальные пластины, которые помещались в раствор цемента и оставались в затвердевшем материале. В принципе, такой метод формирования электродов для последующего мониторинга свойств цементобетонного покрытия приемлем, но в [14] отсутствовала информация для интерпретации представленных результатов. В спектрах электрохимического импеданса различных объектов довольно часто преобладает отклик пограничного межфазного слоя, находящегося на поверхности электрода, причем величина потенциала электрода может сильно влиять на характер спектров импеданса [15–17]. В связи с этим имеется необходимость контроля как величины потенциала электродов, так и ее влияния на спектр импеданса. Поскольку в [14] использовали два электрода с неконтролируемыми значениями потенциала, опубликованные спектры фактически не привязаны к определенному объекту. Они могли характеризовать как бетон, так и зависящий от потенциала импеданс пограничного слоя на поверхности стального электрода. В последнем случае наблюдавшаяся динамика спектров импеданса при хране-

нии затвердевшего материала могла бы быть обусловлена процессами, протекавшими не в бетоне, а на поверхности стальных пластин, потенциал которых мог изменяться со временем и влиять на спектр импеданса. Указанная специфика электрохимической импедансной спектроскопии учтена в данной работе, целью которой было выяснение действительной возможности мониторинга свойств именно затвердевшего цементобетона методом электрохимической импедансной спектроскопии, с использованием стальных электродов, внедряемых в стандартные образцы для испытаний (цементобетонное покрытие) на стадии, предшествующей затвердеванию.

Изготовленные образцы из цементобетона в виде стандартных для проведения прочностных характеристик балочек использовались для электрохимических измерений (после установки электродов) и готовились по следующей методике. Для изготовления образцов-балочек в качестве исходных компонентов (согласно ГОСТ 310.4) использовали портландцемент и нормальный фракционированный кварцевый песок в соотношении Ц:П = 1:3. Портландцемент, который применяли в качестве вяжущего, был марки М500 (ГОСТ 10178–85), не содержал комков (для чего цемент предварительно просеивали через сито) и химических добавок, имел нормальную плотность цементного теста (27 %) и период схватывания (около 60 мин). В состав цементного вяжущего добавляли мелкий минеральный заполнитель, представляющий собой стандартный полифракционный кварцевый песок с размерами зерен от 0,63 до 2,50 мм. Водоцементное соотношение подбирали таким образом, чтобы расплыв конуса, определяемый на специальном приборе, не превышал 106 мм. Вода, используемая для затворения, соответствовала требованиям ГОСТ 51232 и имела температуру 25 °С. После приготовления и перемешивания до требуемой консистенции водоцементный раствор укладывали в форму для изготовления стандартных балочек и в течение 3 мин смесь уплотняли в этой форме на специальной виброплощадке.

С целью контроля влияния возможных различий потенциалов электродов на частотные характеристики отклика образцов цементобетона на переменном токе, а также исследования

эффектов, связанных с различием расстояний между электродами, каждый блок снабжался четырьмя стальными электродами, которые располагались в один ряд [8]. Твердение образцов (цементного теста с минеральным заполнителем), приготовленных таким образом, происходило в ванне с гидравлическим затвором в течение 28 сут.

В измерениях, выполненных после затвердевания цементобетона, установлено, что величины разности потенциалов между разными парами электродов в образцах, в силу гетерогенности системы и неоднородности ее состава, имеют различия порядка нескольких десятков милливольт. Вольт-амперные характеристики бетона (цементного камня), полученного на основе портландцемента (цемента) и мелкого минерального заполнителя (гранитный отсев с размерами частиц от 0,63 до 2,50 мм) при разных скоростях сканирования напряжения между измерительными электродами (зависимости тока от напряжения получены с использованием потенциостата Gamry G300 в режиме двухэлектродной поляризации), представлены на рис. 2.

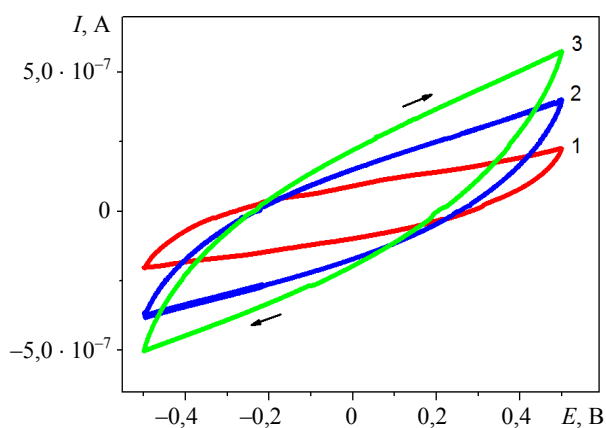


Рис. 2. Циклические вольт-амперные характеристики бетона, содержащего частицы гранитного отсева, при разных скоростях сканирования напряжения между измерительными электродами:
1 – 5 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 50 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammograms of concrete containing granite chippings particles at different voltage scan rates:
1 – 5 mV/s; 2 – 20 mV/s; 3 – 50 mV/s

Как видно из рис. 2, для тока характерен гистерезис, величина которого определяется скоростью изменения напряжения. Повышение скорости изменения напряжения приводит к увеличению крутизны вольт-амперной зависимости, что соответствует уменьшению эф-

фективной величины сопротивления. Такое поведение бывает характерно для электрических цепей с электрохимическими элементами, в которых перенос заряда обеспечивается не только переносом электронов в цепи, но и перемещением более тяжелых электроактивных частиц (ионов, ионно-молекулярных ассоциатов). Поэтому для получения более полной информации из отклика объекта на изменение величины напряжения использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. Комплексную величину импеданса в интервале частот переменного тока от 10^{-3} до 50000 Гц измеряли потенциостатом G300 с использованием программы электрохимической импедансной спектроскопии Gamry EIS300. Измерения проводили на переменном токе амплитудой 10 мВ при дополнительном постоянном напряжении 100 мВ и в его отсутствии. Использование зондирующего переменноточкового сигнала малой амплитуды было необходимо в связи с нелинейностью вольт-амперной характеристики, а дополнительное постоянное напряжение использовалось для получения информации о возможной роли отклика междуфазной границы между электродами и цементом в формировании спектра импеданса. Дело в том, что мнимая и действительная части импеданса пограничного слоя между металлом и проводником с ионным типом проводимости могут сильно зависеть от величины потенциала металлического электрода (это находит применение в исследовании процессов на междуфазных границах [15–17]). Поскольку значения электродных потенциалов, как показали измерения, имели разброс порядка 10 мВ, тестовая величина дополнительного постоянного напряжения 100 мВ моделировала максимальный эффект собственных различий потенциалов измерительных электродов. Использование постоянного смещающего напряжения, сопоставимого по величине с максимальной величиной различий потенциалов измерительных электродов в условиях разомкнутой цепи, позволило выяснить, что вносит основной вклад в спектр импеданса – бетон или его граница с металлическим электродом.

Типичные зависимости модуля импеданса от частоты для образцов бетона с заполнителем из отсева гранита, а также спектры импеданса тех же объектов в координатах Найквиста

(зависимость мнимой части импеданса от его действительной части) представлены на рис. 3.

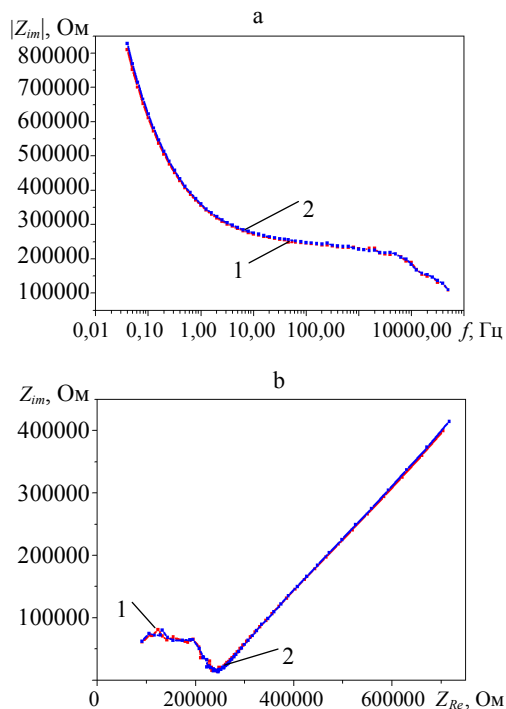


Рис. 3. Типичные зависимости модуля импеданса от частоты переменного тока (а) и мнимого импеданса от действительного импеданса (б) при отсутствии и наличии постоянного напряжения между измерительными электродами: 1 – 0; 2 – 0,1 В

Fig. 3. Typical dependencies of impedance module on ac frequency (a) and imaginary impedance on real impedance (b) in absence and presence of voltage applied to measuring electrodes: 1 – 0; 2 – 0,1 V

Как видно из рис. 3, смещающее напряжение практически не влияет на вид спектра импеданса, что указывает на бетон как основной источник исследуемого отклика и практически снимает проблему разброса значений потенциала измерительного электрода в исследовании бетона методом электрохимической импедансной спектроскопии. Модуль импеданса сильно увеличивается с уменьшением частоты, что указывает на участие в переносе заряда в бетоне совокупности процессов, протекающих с разной скоростью. Из диаграммы Найквиста видно, что в области малых значений импеданса (на высоких частотах) проявляется участок искаженного (из-за высокого уровня шума в этой области спектра) полукруга – типичный отклик параллельно соединенных емкостей и активного сопротивления, а на низких частотах

такие большие значения импеданса характеризуются линейной зависимостью мнимой части импеданса от его действительной части. Линейная зависимость указанного типа обычно порождается диффузией электроактивных частиц [17], однако диффузионный импеданс (импеданс элемента Варбурга в эквивалентных электрических схемах) характеризуется равными вкладами в мнимую и действительную части, а в данном случае вклады хотя и пропорциональные, но не равные. Такой характер диффузионного импеданса указывает на участие в переносе заряда параллельно с диффузией процесса, характеризующегося сдвигом фаз, не изменяющимся с изменением частоты. В эквивалентной электрической схеме данный процесс представляется элементом постоянной фазы. Увеличение расстояния между электродами, как и следовало ожидать, приводило к повышению импеданса, однако значение импеданса не было пропорционально расстоянию, что, видимо, обусловлено неоднородностью цементобетона и большой ролью электропереноса по системе пор, обеспечивающих диффузию ионов.

Типичные спектры импеданса (в координатах зависимости мнимой части от действительной), полученные при твердении образца цементобетона в атмосфере насыщенных водяных паров, представлены на рис. 4, где можно проследить общую тенденцию изменения спектра со временем. При твердении происходит ожидаемое увеличение как действительной, так и мнимой частей импеданса, что связано с закупориванием каналов, обеспечивающих передвижение раствора внутри материала. Вероятно, основной вклад в электропроводность материала вносит именно проводимость внутреннего раствора, а не твердофазная ионная проводимость. Исследование высушенных в течение длительного времени образцов материалов показало, что их импеданс во много раз превышает импеданс образцов, находящихся в процессе твердения или контактирующих с водой.

По прошествии определенного времени, необходимого для отверждения цементобетона, образцы помещали в сухую атмосферу и измеряли спектры импеданса в процессе высыхания (рис. 4). При этом наблюдалось более быстрое увеличение обеих составляющих импеданса

со временем, что связано с удалением раствора из внутренних пор. При увеличении импеданса до значений более 100 кОм существенно возростала погрешность спектров и возникала техническая трудность измерения импеданса на малых частотах. Поэтому представленные на рис. 4 результаты ограничены спектром, полученным после высушивания образца в течение 35 дней.

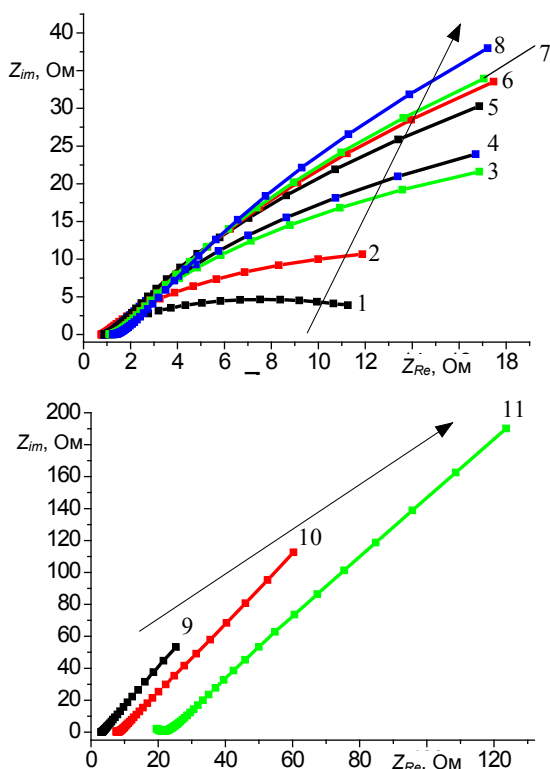


Рис. 4. Тенденция изменения спектра импеданса цементобетонного материала при затвердевании во влажной атмосфере. Численные обозначения графиков соответствуют количеству дней, прошедших после приготовления материала. Стрелка указывает тенденцию в изменении спектра: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 14; 6 – 16; 7 – 19; 8 – 27; 9 – 4; 10 – 15; 11 – 35

Fig. 4. Tendency of cement-concrete material impedance spectrum change during solidification process in humid atmosphere. Numerical assignments correspond to time (days) passed after material preparation. Arrow indicates the tendency of spectra change: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 14; 6 – 16; 7 – 19; 8 – 27; 9 – 4; 10 – 15; 11 – 35

С целью количественной характеристики процесса твердения цементобетона и детального рассмотрения механизма твердения установлена эквивалентная электрическая схема (рис. 5), характеризующая перенос заряда в материале.

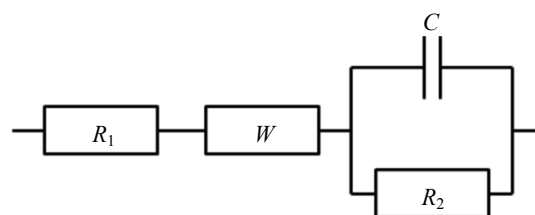


Рис. 5. Эквивалентная схема, установленная при анализе спектров импеданса, характеризующая перенос заряда в объеме материала: R_1, R_2 – элементы сопротивления (резисторы); C – элемент емкости (конденсатор); W – элемент диффузионного импеданса (не имеет аналога в физической электрической схеме)
Fig. 5. Equivalent circuit estimated in analysis of impedance spectra characterizing charge transfer in material: R_1, R_2 – resistance elements; C – capacity element; W – diffusion impedance element (has no analog in physical electrical circuit)

Метод эквивалентных электрических схем широко используется для анализа спектров импеданса. Он заключается в установлении эквивалентной электрической схемы, которая должна соответствовать предполагаемому механизму переноса заряда, а ее рассчитываемый спектр должен максимально соответствовать экспериментально полученному спектру исследуемой системы. Исходя из предложенной эквивалентной схемы процесс переноса заряда включает следующие стадии. Переносу заряда через электропроводящие слои соответствует элемент сопротивления R_1 . Переносу заряда за счет диффузии заряженных частиц в объеме материала соответствует специфический элемент диффузионного импеданса, не имеющий аналога в физических электрических схемах. Диффузионный импеданс характеризуется константой Варбурга (A_w). Чем меньше скорость переноса заряда за счет диффузии, тем больше значение A_w . Блок из параллельно соединенных резистора R_2 и конденсатора C соответствует переносу заряда, сопровождающемуся осцилляцией объемного заряда при прохождении переменного тока, например при адсорбции заряженных частиц на поверхности твердой электропроводящей фазы.

Расчет параметров эквивалентной электрической схемы проводили с использованием программы EIS Spectrum Analyser. Полученные зависимости параметров от времени в процессе твердения цементобетонного материала и последующего выдерживания его на воздухе представлены на рис. 6.

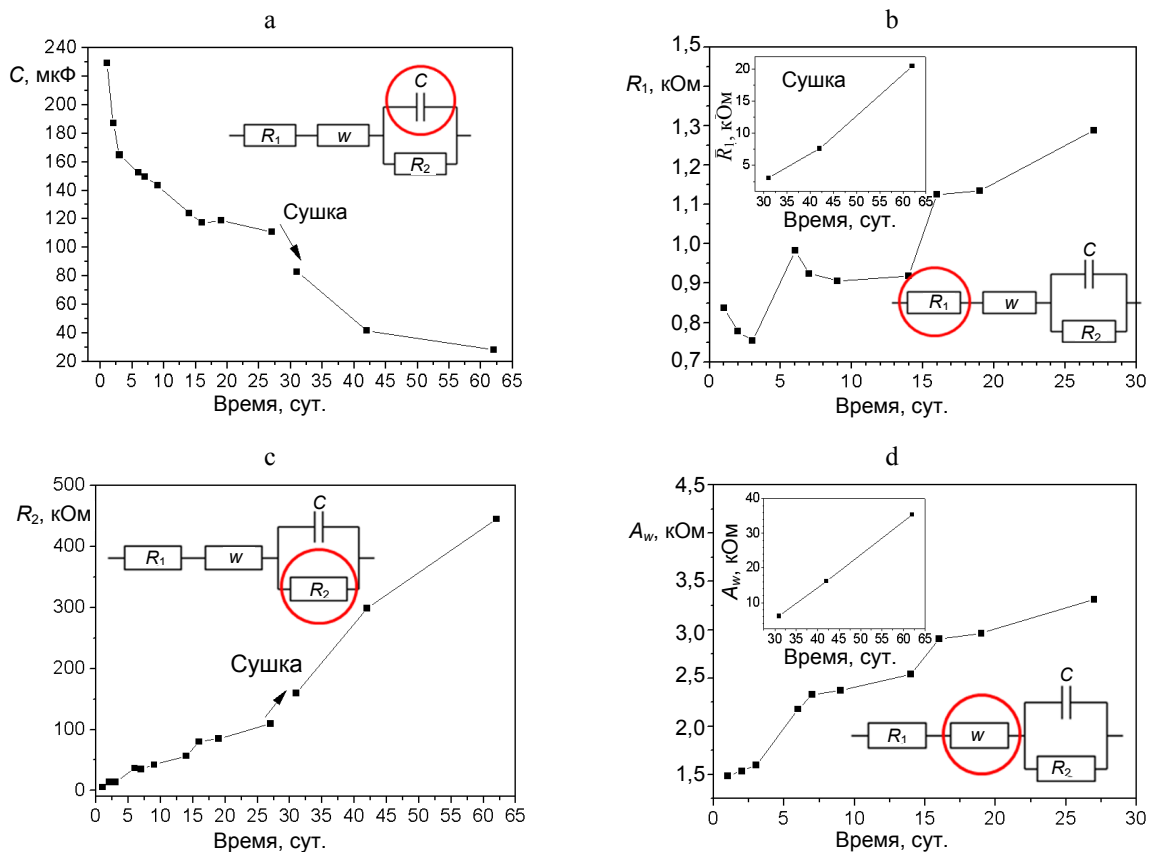


Рис. 6. Зависимость параметров цементобетонного материала, соответствующих эквивалентной электрической схеме, от времени при отверждении и последующем высушивании: а – емкость C ; б – сопротивление R_1 ; с – сопротивление R_2 ; д – константа диффузионного импеданса (константа Варбурга) A_w .

На графиках b и d данные, соответствующие высушиванию, представлены на врезке в связи с большим отличием значений от данных основного графика

Fig. 6. Dependencies of parameters of cement-concrete materials corresponding to the equivalent circuit: а – capacity; б – resistance R_1 ; с – resistance R_2 ; д – diffusion impedance constant (Warburg constant) A_w .

In figures b and d data corresponding to drying are represented in inset due to big difference of its values compared to main figure

На графиках наблюдается согласованное изменение значений всех параметров в процессе твердения бетона. В связи со связыванием частиц и закупориванием каналов, содержащих раствор, происходит уменьшение емкости (рис. 6а), увеличение сопротивления переноса заряда (рис. 6б, с) и замедление диффузии (рис. 6д). При удалении материала из атмосферы насыщенных водяных паров ускоряются отмеченные изменения. При этом на зависимостях сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса наблюдается особенно быстрый рост со скоростью, почти не меняющейся со временем (рис. 6б, д – врезки).

Аналогичный вид зависимостей отмечен при исследовании всех типов рассмотренных материалов. Замечено, что кратковременное

пребывание материала во влажной среде оказывает существенное влияние на значения параметров переноса заряда. Указанное изменение оказалось намного больше различий, связанных с влиянием природы заполнителя и гранулометрического состава. Тем не менее предложенная методика позволяет проводить количественную оценку изменений, происходящих в процессе твердения и коррозии бетона.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа зависимости сопротивления (импеданса) от частоты переменного тока и сравнения спектров импеданса, полученных для образцов цементобетона с минеральными порошковыми заполнителями раз-

личной природы и гранулометрического состава, выявлены тенденции изменения параметров спектра при твердении и последующем контакте с влагой для образцов каждого типа. Комплексную величину импеданса измеряли с использованием потенциостата Gamry G300, а анализ спектров и расчет параметров эквивалентной схемы проводили с помощью программы EIS Spectrum Analyzer.

2. Предложена эквивалентная электрическая схема, позволяющая характеризовать закономерности и особенности физико-химических процессов, сопровождающихся переносом заряда в цементобетонном конгломерате.

3. Показана принципиальная возможность использования импедансной спектроскопии для решения некоторых актуальных задач в области технологии цементобетона, в частности для обоснования возможности применения некоторых видов техногенных отходов (например, отсеков горнодобывающей промышленности) в качестве мелкого заполнителя, а также возможность оптимизации минералогического и гранулометрического составов заполнителя для цементобетонной смеси в дорожном строительстве. Развитие подхода к исследованию свойств цементобетонных материалов на основе анализа спектров импеданса дает возможность сравнения характеристик процессов твердения и коррозии, протекающих в эталонных образцах и образцах исследуемых составов.

4. На основании проведенных исследований показано, что метод электрохимической импедансной спектроскопии позволяет определять совместное влияние на прохождение переменного тока через исследуемые образцы цементобетона ряда процессов, характеризующихся разными частотными зависимостями импеданса. Развитие подхода к исследованию свойств цементобетонных материалов на основе анализа частотных зависимостей их импеданса позволит количественно характеризовать протекающие в них процессы, в частности, обуславливающие твердение и коррозию бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев, М. М. Твердение вяжущих веществ / М. М. Сычев. – Л.: Стройиздат (Ленинградское отд-е), 1987. – 80 с.

2. Ковалев, Я. Н. Физико-химические основы технологии строительных материалов / Я. Н. Ковалев. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2012. – 285 с.

3. Сычев, М. М. Твердение цементов / М. М. Сычев. – Л.: ЛТИ, 1981. – 65 с.

4. Сычев, М. М. Современные представления о механизме гидратации цементов / М. М. Сычев. – М.: ВНИИЭСМ, 1984 – 51 с. – (Обзорная информация. Сер. I: Цементная промышленность. Вып. 3.)

5. Розенталь, О. М. Радиочастотная диэлькометрия цементных паст. Использование результатов для микроструктурного анализа / О. М. Розенталь, Е. И. Федингин, И. Ф. Ефремов // Коллоидный журнал – 1978. – № 5. – С. 891–897.

6. Жуковский, В. М. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов: метод. пособие / В. М. Жуковский, О. В. Бушкова. – Екатеринбург: Уральский гос. ун-т, 2000. – 35 с.

7. Ragoisha, G. A. Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy for Solid State Chemistry / G. A. Ragoisha, A. S. Bondarenko // Solid State Phenomena. – 2003. – Vol. 90–91. – P. 103–108.

8. Разработка электрохимических методов мониторинга процессов твердения и коррозии в цементобетонных материалах / С. Н. Бондаренко [и др.] // Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование: материалы 5-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 сент. 2014 г. – Минск: НПО «Центр», 2014. – С. 114.

9. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.

10. Coupling Between Leaching and Creep of Concrete / J. M. Torrentia [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38 (6). – P. 816–821.

11. Song, H. W. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures / H. W. Song, V. Saraswathy // Int. J. Electrochem. Science. – 2007. – Vol. 2 (1). – P. 1–28.

12. Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation and Application / B. J. Christensen [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – 77 (11). – P. 2789–2804.

13. Impedance Measurements on Cement Paste / M. Keddam [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1997. – Vol. 27. – P. 1191–1201.

14. Comparative Study of an Experimental Portland Cement and ProRoot MTA by Electrochemical Impedance Spectroscopy / K. P. Seong [et al.] // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40 (1). – P. 1741–1746.

15. Ragoisha, G. A. Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy / G. A. Ragoisha // Electrochemical Dictionary / G. A. Ragoisha. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 991 p.

16. Ragoisha, G. A. Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy / G. A. Ragoisha, A. S. Bondarenko // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50 (7–8). – P. 1553–1563.

17. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – 2nd Edition. – N.Y.: Wiley, 2005. – 616 p.

Поступила 29.09.2015

REFERENCES

1. Sychev, M. M. (1987) *Binding Agents Solidification*. Lenibgrad, Stroyizdat (Leningradskoe Otdelenie). 80 p. (in Russian).
2. Kovalev, Ia. N. (2012) *Physico-Chemical Basis of Technology of Building Materials*. Minsk, Novoe Znanie; Moscow, INFRA-M. 285 p. (in Russian).
3. Sychev, M. M. (1981) *Hardening of Cements*. Leningrad, LTI. 65 p. (in Russian).
4. Sychev, M. M. (1984) An Overview of Modern Views on the Mechanism of Hydration of Cement. Moscow, VNIIESM. 51 p. (in Russian).
5. Rozental, O. M., Fedingin, E. I., & Efremov, I. F. (1978) Radio-Frequency Dielectric Spectroscopy of Cement Pastes. Use of Results for Microstructural Analysis. *Kolloidnyi Zhurnal* [Colloid Journal], 5, 891–897 (in Russian).
6. Zhukovskiy, V. M., & Bushkova O. V. (2000) *Impedance Spectroscopy of Solid Electrolytic Materials*. Ekaterinburg: Ural State University. 35 p. (in Russian).
7. Ragoisha, G. A., & Bondarenko, A. S. (2003) Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy for Solid State Chemistry. *Solid State Phenomena*, 90–91, 103–108. Doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.103.
8. Bondarenko, S. N., Ragoisha, G. A., & Chulkin, P. V. (2014) Development of Electrochemical Methods for Monitoring of Processes of Hardening and Corrosion in Cement Concrete Materials. *Materials of 5th International Scientific-Technical Conference "Processing of Mineral Raw Materials. Innovative Technologies and Equipment"*. Minsk, NPO Tsentr, 114 p. (in Russian).
9. Moskvina, V. M., Ivanov, F. M., Alekseev, S. N., & Guzeev, E. A. (1980) *Corrosion of Concrete and Reinforced Concrete, Methods of their Protection*. Moscow, Stroyizdat. 536 p. (in Russian).
10. Torrenti, J. M., Nguyen, V. H., Colina, H., Le Maou, F., Benboudjema, F., & Deleruyelle, F. (2008) Coupling Between Leaching and Creep of Concrete. *Cement and Concrete Research*, 38 (6), 816–821. Doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.012.
11. Song, H. W., & Saraswathy, V. (2007) Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures. *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (1), 1–28.
12. Christensen, B. J., Coverdale, R. T., Olson, R. A., Ford, S. J., Garboczi, E. J., Jennings, H. M., Mason, T. O. (1994) Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation and Application. *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (11), 2789–2804. Doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x.
13. Keddad, M., Takenouti, H., Novoa, X. R., Andrade, C., & Alonso, C. (1997) Impedance Measurements on Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, 27, 1191–1201. Doi: 10.1016/S0008-8846(97)00117-8.
14. Seong, K. P., Jeon, S. Y., Singh, B., Hwang, J. H., & Song, S. J. (2014) Comparative Study of an Experimental Portland Cement and ProRoot MTA by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Ceramics International*, 40 (1), 1741–1746. Doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.073.
15. Ragoisha, G. A. (2008) Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochemical Dictionary*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag. Doi:10.1007/978-3-540-74598-3.
16. Ragoisha, G. A., & Bondarenko, A. S. (2005) Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 50 (7–8), 1553–1563. Doi:10.1016/j.electacta.2004.10.055.
17. Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005) *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*. 2nd Edition. N.Y.: Wiley. 616 p.

Received 29.09.2015