

УДК 625.865+543.257

**С.Н. Бондаренко¹, П.В. Чулкин², Г.А. Рагойша³,
А.О. Коликов¹, А.С. Бондаренко⁴**

¹Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет,
Минск, Республика Беларусь

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

⁴Мюнхенский технический университет,
Мюнхен, Германия

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МЕЛКОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ И СХЕМЫ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Современные тенденции дорожного строительства предполагают использование цементобетонных материалов. Практика использования цементобетона показывает актуальность контроля и управления процессом твердения. В процессе формирования и эксплуатации цементобетонного конгломерата, составляющего основу дорожного покрытия, возникает необходимость мониторинга процесса твердения и разрушения. В качестве инструмента для решения данной задачи нами был предложен и опробован метод импедансной спектроскопии.

Для проведения испытаний были изготовлены экспериментальные образцы цементобетона, в которых в качестве мелкого заполнителя использовался фракционированный кварцевый песок и гранитный отсев с размером частиц от 0,63 до 2,5 мм. Были получены зависимости сопротивления (импеданса) от частоты переменного тока для образцов различной природы и гранулометрического состава. Комплексную величину импеданса измеряли потенциостатом Gamry G300, а анализ спектров и расчет параметров эквивалентной схемы проводили с использованием 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 задач, связанных с использованием техногенных отходов (гранитных отсевов в качестве мелкого заполнителя), а также оптимизации минерального и гранулометрического состава 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 процессы твердения коррозии бетона.

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

**S.N. Bondarenko¹, P.V. Chulkin², G.A. Ragoisha³,
A.O. Kolikov¹, A.S. Bondarenko⁴**

¹Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State University,
Minsk, Republic of Belarus

³Research Institute for Physical Chemical Problems,
Minsk, Republic of Belarus

⁴Munich Technical University,
Munich, Germany

POSSIBILITY OF IMPEDANCE SPECTROSCOPY FOR EVALUATION OF FINE AGGREGATE INFLUENCE ON MECHANISM AND SCHEMES OF CEMENT STONE SOLIDIFICATION

Modern tendencies of road building suppose application of cement concrete materials. Experience of cement concrete usage reveals importance of solidification control. Cement concrete conglomerate is the base of road cover. During the process of cement concrete conglomerate formation and exploitation solidification and corrosion processes monitoring is required. Impedance spectroscopy method has been proposed as an instrument for solution of the problem mentioned.

The experimental samples of cement concrete were prepared, silica sand and granite chippings with particle size from 0,63 to 2,5 mm being used as a fine aggregate. The dependencies of resistance (impedance) on accurrent frequency were performed for samples of different nature and granulometric composition. The G300 potentiostat was used for measurement of complex impedance value. Impedance spectra analysis and equivalent electrical circuit parameters calculation was carried out using "EIS Spectrum Analyzer" program.

Compare of impedance spectra of different type cement concrete samples enabled to reveal tendencies of spectrum parameters change during solidification and following contact with humid environment. We derived the equivalent electrical circuit that characterizes physical chemical processes accomplished by charge transfer in cement concrete conglomerate.

The possibility of impedance spectroscopy employment for solution of a number of cement technology problems has been shown. These problems are concerned with utilization of industrial waste (e.g. granite chippings) and optimization of mineral and granulometric composition for road cover. Development of approach for cement concrete materials investigation based on impedance spectrum analysis enables quantitative characterization of 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.

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 не выявлены окончательно 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 вандерваальсовы силы [2, 3]. По мере развития процесса твердения, при уменьшении удельной поверхности новообразований и их срастания, 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 поверхности частиц мелкого заполнителя, которые обладают достаточно развитой поверхностью. При этом поверхность частиц мелкого заполнителя не может оставаться химически инертной, а, возможно, выполняет функцию 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 минералогического 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, 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 (C_3S , C_2S , C_3A 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 водоцементной системе по изменению диэлектрической проницаемости и сдвигу фазы электромагнитного поля. Была 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 (кварца) при контакте с раствором также образуется проницаемый для ионов электролита слой (около 5 мкм), что исключает инертность (материала заполнителя) и предполагает самое активное участие поверхности

частиц кварца 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) приповерхностным слоем выступает 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 тепла (экзотермический процесс) [1–5].

Еще более информативной для изучения процессов гидратации и твердения цементобетонных систем представляется новая, успешно развивающаяся электрохимическая методика – импедансная спектроскопия [6, 7]. Авторами была предпринята попытка оценить влияние минералогической природы и гранулометрического состава мелкого заполнителя на механизмы и схемы твердения цементобетонного конгломерата с использованием этой новой методики.

Образцы для испытаний были изготовлены в виде стандартных балок 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 были использованы фракционированный кварцевый песок и гранитные отсеvy с размером частиц от 0,63 до 2,5 мм. Внешний вид частиц этих наполнителей представлен на рис. 1. Сравнение импедансных спектров образцов цементобетона, полученных с использованием двух типов мелких наполнителей, выявило заметное различие их параметров, которое показывает, что метод ИС может быть информативным инструментом в изучении роли поверхностных и других физико-химических свойств мелкого наполнителя в процессах твердения цементобетонного конгломерата.

Определение закономерностей влияния мелких наполнителей, вступающих во взаимодействие с водой и клинкерными минералами в процессе затвердевания, с использованием ИС может способствовать

решению ряда технических задач, актуальных для области технологии цементобетона, в частности связанных с использованием гранитных отсеков в качестве мелкого наполнителя и подбором оптимального минералогического и гранулометрического состава цементобетонной смеси в целом.



Рис. 1. Внешний вид частиц наполнителей:
слева – кварцевый песок; справа – гранитный отсев

Эффективность использования цементобетона в качестве покрытия автомобильных дорог во многом зависит 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] 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 отложению малорастворимых продуктов и веществ, кристаллизующихся в порах и капиллярах, вызывающих 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 [9] и, следовательно, снижается его механическая прочность.

В результате коррозионного разрушения материала ухудшаются его первоначальные эксплуатационные характеристики, что в конечном итоге существенно снижает устойчивость цементобетонного покрытия к интенсивным механическим нагрузкам.

Поскольку изменение механических свойств цементобетона является результатом протекания ряда скрытых химических и физико-химических процессов, то 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 протекают 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 (глубоко внутри) цементобетонного покрытия, необходимы чувствительные к этим процессам неразрушающие методы контроля. Одним из наиболее перспективных среди них является метод электрохимической импедансной спектроскопии, который в последнее время начал активно применяться в исследованиях коррозии строительных материалов, главным образом железобетона [10].

В литературе имеется информация о применении метода электрохимической импедансной спектроскопии для изучения процессов гидратации в цементном растворе [11, 12] и коррозии металлических конструктивных элементов железобетона [10]. Ранее [11] отмечалась сложность получения информации об изменении состояния бетона после его затвердевания, однако в последнее время [13] 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 работы [13] 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 работе [13] отсутствовала существенная информация для интерпретации представленных в ней 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 [14–16]. В связи с этим отмечается необходимость контроля как величины потенциала электродов, так и ее влияния на спектр импе-

данса. Поскольку в работе [13] использовали два электрода с неконтролируемыми значениями потенциала, то 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 хранении 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 нами образцы из цементобетона в виде стандартных для проведения прочностных характеристик балок использовались для электрохимических измерений (после установки электродов) и готовились по следующей методике: для изготовления образцов-балок в качестве исходных компонентов (согласно ГОСТ 310.4) использовался портландцемент и нормальный фракционированный кварцевый песок в соотношении (Ц:П) = 1:3. Портландцемент, который использовался в качестве вяжущего, имел марку М500 (ГОСТ 10178–85), не содержал комков (для чего цемент предварительно просеивался через сито) и химических добавок, имел нормальную плотность цементного теста (27 %) и период схватывания около 60 мин. В состав цементного вяжущего добавлялся мелкий минеральный заполнитель, представляющий собой стандартный полифракционный кварцевый песок с размером зерен от 0,63 до 2,5 мм. Водоцементное соотношение подбиралось 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 водноцементный раствор укладывался в форму для изготовления стандартных балочек, и в течение 3 мин смесь уплотнялась 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 исследуемый блок снабжался четырьмя стальными электродами, которые располагались в один ряд [17].

Твердение образцов (цементного теста с минеральным наполнителем), приготовленных таким образом, проводилось 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. На рис. 2 представлены вольтамперные характеристики цементного камня (бетона), полученного на основе портландцемента (цемента) и мелкого минерального наполнителя (гранитный отсев с размерами частиц от 0,63 до 2,5 мм), при разных скоростях сканирования напряжения между измерительными электродами (зависимости тока от напряжения получены с использованием потенциостата Gamry G300 в режиме двухэлектродной поляризации). Как видно из рис. 2, для величины тока характерен гистерезис, величина которого определяется скоростью изменения напряжения. Повышение скорости изменения напряжения приводит к увеличению крутизны вольтамперной зависимости, что соответствует уменьшению эффективной величины сопротивления.

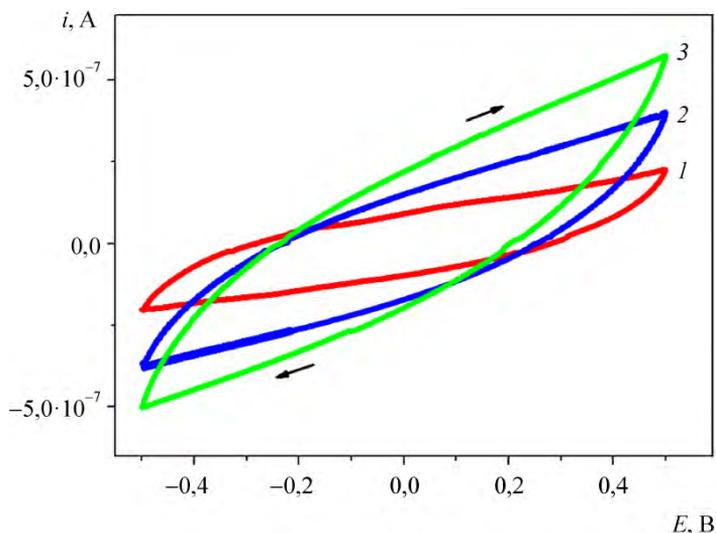


Рис. 2. Циклические вольтамперные характеристики бетона, содержащего частицы гранитного отсева, при разных скоростях сканирования напряжения между измерительными электродами: 5 мВ/с (1), 20 мВ/с (2), 50 мВ/с (3)

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 был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии. Комплексная величина импеданса в интервале частот переменного тока от 10^{-3} до 50 000 Гц была измерена потенциостатом G300 с использованием программы электрохимической импедансной спектроскопии Gamry EIS300. Измерения проводились на переменном токе амплитудой 10 мВ при дополнительном постоянном напряжении 100 мВ и в его отсутствие. Использование зондирующего переменноточкового сигнала малой амплитуды было необходимо в связи с нелинейностью вольтамперной характеристики, а дополнительное постоянное напряжение использовалось для получения информации о возможной роли отклика межфазной 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 межфазных границах [14–16]). Поскольку значения электродных потенциалов, как показали наши измерения, имели разброс порядка 10 мВ, то 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.

На рис. 3 представлены типичные зависимости модуля импеданса от частоты для образцов бетона с наполнителем из отсева гранита, а также спектры импеданса тех же объектов в координатах Найквиста (зависимость мнимой части импеданса от его действительной части). 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.

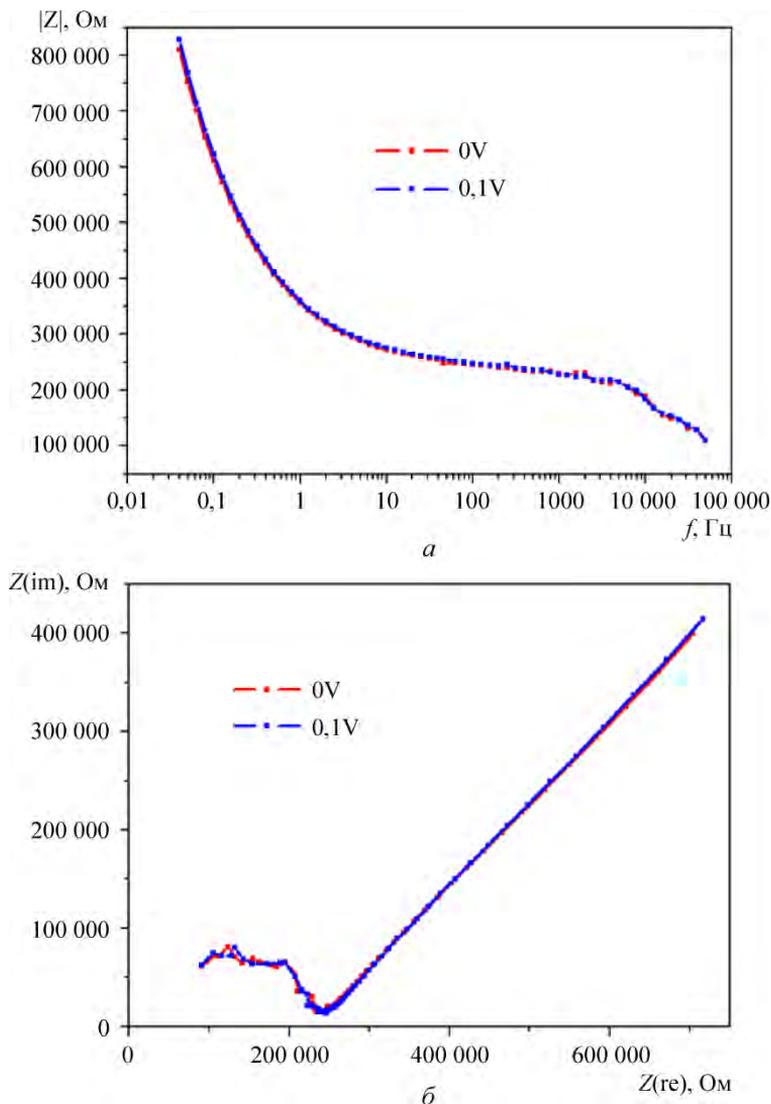


Рис. 3. Типичные зависимости модуля импеданса от частоты переменного тока (*a*) и мнимого импеданса от действительного импеданса (*б*) при наличии и в отсутствие постоянного напряжения между измерительными электродами

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 – ти-

пичный отклик параллельно соединенных емкостей и активного сопротивления, а на низких частотах большие значения импеданса характеризуются линейной зависимостью мнимой части импеданса от его действительной части. Линейная зависимость указанного типа обычно порождается диффузией электроактивных частиц [18], однако диффузионный импеданс (импеданс элемента Варбурга в эквивалентных электрических схемах) характеризуется равными вкладами в мнимую и действительную часть, а в данном случае вклады хотя и пропорциональные, но не равные. Описанный 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 такой процесс представляется элементом постоянной фазы. Увеличение расстояния между электродами, как и следовало ожидать, приводило к повышению импеданса, однако величина импеданса была не пропорциональна расстоянию, что, видимо, обусловлено неоднородностью цементобетона и большой ролью электропереноса по системе пор, обеспечивающих диффузию ионов.

На рис. 4 представлены типичные спектры импеданса (в координатах зависимости мнимой части от действительной), полученные при твердении образца цементобетона в атмосфере насыщенных водяных паров. Из рис. 4 можно проследить общую тенденцию изменения спектра со временем. При твердении происходит ожидаемое увеличение как действительной, так и мнимой части 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 времени, необходимого для отверждения цементобетона, образцы помещали в сухую атмосферу и измеряли спектры импеданса в процессе высыхания (см. 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.

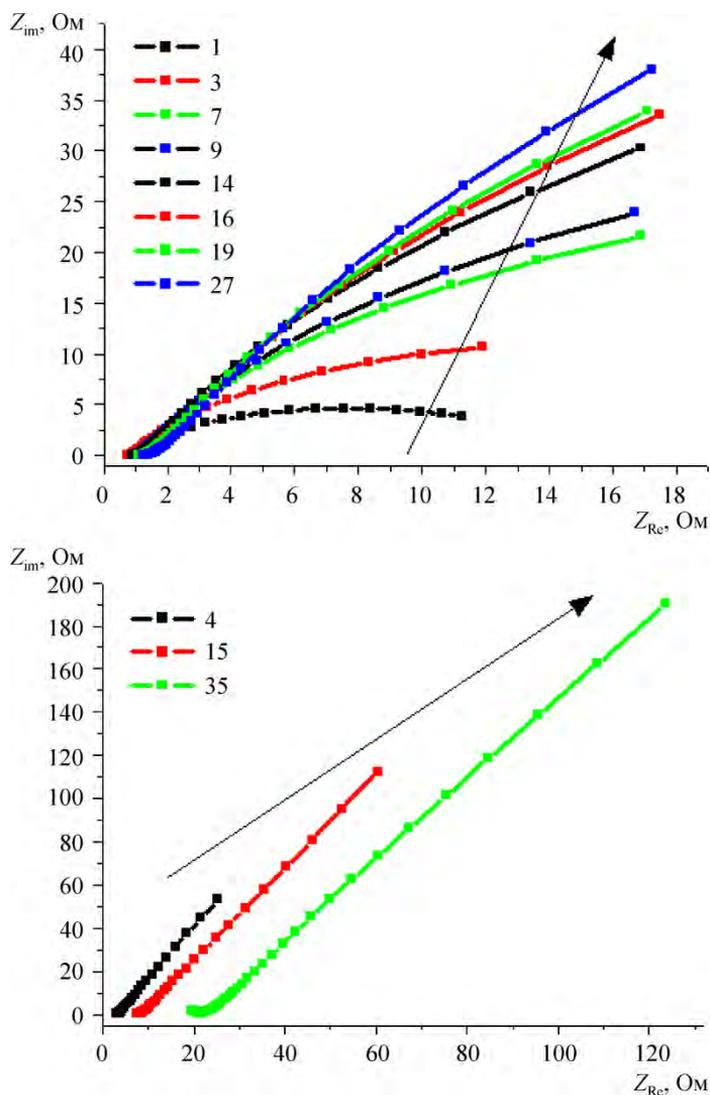


Рис. 4. Тенденция изменения спектра импеданса цементно-бетонного материала при затвердевании во влажной атмосфере. Численные обозначения графиков соответствуют количеству дней, прошедших после приготовления материала. Стрелка указывает тенденцию в изменении спектра

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

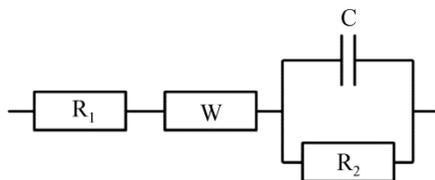


Рис. 5. Эквивалентная схема, установленная при анализе спектров импеданса, характеризующая перенос заряда в объеме материала. R_1 и R_2 – элементы сопротивления (резисторы), C – элемент емкости (конденсатор), W – элемент диффузионного импеданса (не имеет аналога в физической электрической схеме)

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 рассчитываемый ее 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 ниже 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 на воздухе представлены на рис. 6.

На всех графиках наблюдается согласованное изменение значений всех параметров в процессе твердения бетона. Из-за связывания частиц и закупоривания каналов, содержащих раствор, происходит уменьшение емкости (рис. 6, *а*), увеличение сопротивления переноса заряда (рис. 6, *б, в*) и замедление диффузии (рис. 6, *г*).

При удалении материала из атмосферы насыщенных водяных паров происходит ускорение отмеченных изменений. При этом на зависимостях сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса наблюдается особо быстрый рост со скоростью, почти не меняющейся со временем (см. рис. б, в, г).

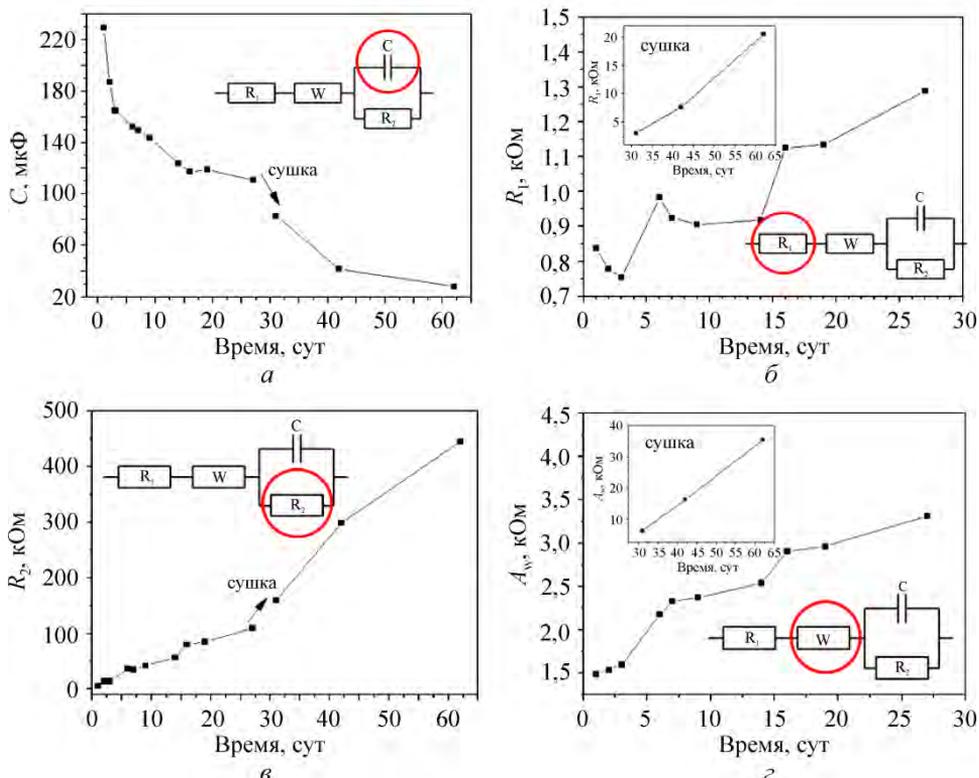


Рис. 6. Зависимость параметров цементобетонного материала, соответствующих эквивалентной электрической схеме, от времени при отверждении и последующем высушивании: а – емкость C_1 ; б – сопротивление R_1 ; в – сопротивление R_2 ; г – константа диффузионного импеданса (константа Варбурга) A_w . На графиках б и г данные, соответствующие высушиванию, представлены на врезке в связи с большим отличием значений от данных основного графика

Аналогичный вид зависимостей наблюдается при исследовании всех типов рассмотренных материалов. Было 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.

Таким образом, метод электрохимической импедансной спектроскопии позволил выявить совместное влияние на прохождение переменного тока через исследуемые образцы цементобетона ряда процессов, характеризующихся разными частотными зависимостями импеданса. Мы полагаем, что развитие подхода к исследованию свойств цементобетонных материалов на основе анализа частотных зависимостей их импеданса позволит количественно характеризовать протекающие в них процессы, в частности процессы, обуславливающие коррозию бетона.

Список литературы

1. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат (Ленингр. отд-ние), 1987. – 80 с.
2. Ковалев Я.Н. Физико-химические основы технологии строительных материалов. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2012. – 285 с.
3. Сычев М.М. Твердение цементов. – Л.: ЛТИ, 1981. – 65 с.
4. Сычев М.М. Обзорная информация. Современные представления о механизме гидратации цементов / ВНИИЭСМ // Цементная промышленность. Серия I. – 1984. – Вып. 3. – 51 с.
5. Розенталь О.М., Федингин Е.И., Ефремов И.Ф. Радиочастотная диэлькометрия цементных паст. Диэлькометрия в диапазоне 5...20 МГц // Коллоидный журнал. – 1978. – Т. 40, № 4. – С. 891–897.
6. Жуковский В.М., Бушкова О.В. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов: метод. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 2000. – 35 с.
7. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // Solid State Phenomena. – 2003. – Vol. 90–91. – P. 103–108.
8. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
9. Coupling between leaching and creep of concrete / J.M. Torrentia, V.H. Nguyen, H. Colina, F. Le Maou, F. Benboudjema, F. Deleruyelle // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38. – P. 816–821.
10. Song H.W., Saraswathy V. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures // International Journal of Electrochemical Science. – 2007. – No. 2. – P. 1–28.
11. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application / B.J. Christensen,

R.T. Coverdale, R.A. Olson, S.J. Ford, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, T.O. Mason // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – No. 77. – P. 2789–2804.

12. Impedance measurements on cement paste / M. Keddah, H. Takenouti, X.R. Nova, C. Andrade, C. Alonso // *Cement and Concrete Research*. – 1997. – Vol. 27. – P. 1191–1201.

13. Comparative study of an experimental Portland cement and ProRoot MTA by electrochemical impedance spectroscopy / K.P. Seong, S.Y. Jeon, B. Singh, J.H. Hwang, S.J. Song // *Ceramics International*. – 2014. – No. 40. – P. 1741–1746.

14. Ragoisha G.A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochemical Dictionary* / A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.). – Springer, 2008. – 991 p.

15. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // *Solid State Phenomena*. – 2003. – No. 90–91. – P. 103–108.

16. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. – 2005. – No. 50. – P. 1553–1563.

17. Разработка электрохимических методов мониторинга процессов твердения и коррозии в цементобетонных материалах / С.Н. Бондаренко, Г.А. Рагойша, П.В. Чулкин [и др.] // *Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование: материалы 5-й Междунар. науч.-техн. конф.* – Минск, 2014. – 114 с.

18. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* / ed. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Wiley, 2005. – 616 p.

References

1. Sychev M.M. Tverdenie viazhushchikh veshchestv [Binding agents solidification]. Leningrad: Stroizdat (Leningradskoe otdelenie), 1987. 80 p.

2. Kovalev Ia.N. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii stroitel'nykh materialov [Physico-Chemical basis of technology of building materials]. Minsk: Novoe znanie; Moscow: INFRA-M, 2012. 285 p.

3. Sychev M.M. Tverdenie tsementov [Hardening of cements]. Leningrad: LTI, 1981. 65 p.

4. Sychev M.M. Obzornaia informatsiia. Sovremennye predstavleniia o mekhanizme gidratatsii tsementov [An overview of Modern views on the

mechanism of hydration of cement]. *Tsementnaia promyshlennost'. Seriya I*, 1984. vol. 3, 51 p.

5. Rozental' O.M., Fedingin E.I., Efremov I.F. Radiochastotnaia dael'kometriia tsementnykh past. Dael'kometriia v diapazone 5...20 MGts [Radiofrequency dielectric cement pastes. Dielectric in the range of 5...20 MHz]. *Kolloidnyi zhurnal*, 1978, vol. 40, no. 4, pp. 891-897.

6. Zhukovskii V.M., Bushkova O.V. Impedansnaia spektroskopiia tverdykh elektroliticheskikh materialov [Impedance spectroscopy of solid electrolytic materials]. Ekaterinburg: Ural'skii gosudarstvennyi universitet, 2000. 35 p.

7. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry. *Solid State Phenomena*, 2003, vol. 90–91, pp. 103-108.

8. Moskvina V.M., Ivanov F.M., Alekseev S.N., Guzeev E.A. Korroziia betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection]. Moscow: Stroizdat, 1980. 536 p.

9. Torrentia J.M., Nguyen V.H., Colina H., Le Maou F., Benbou-djema F., Deleruyelle F. Coupling between leaching and creep of concrete. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, pp. 816-821.

10. Song H.W., Saraswathy V. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures. *International Journal of Electrochemical Science*, 2007, no. 2, pp. 1-28.

11. Christensen B.J., Coverdale R.T., Olson R.A., Ford S.J., Garboczi E.J., Jennings H.M., Mason T.O. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, no. 77, pp. 2789-2804.

12. Keddani M., Takenouti H., Novoa X.R., Andrade C., Alonso C. Impedance measurements on cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol. 27, pp. 1191-1201.

13. Seong K.P., Jeon S.Y., Singh B., Hwang J.H., Song S.J. Comparative study of an experimental Portland cement and ProRoot MTA by electrochemical impedance spectroscopy. *Ceramics International*, 2014, no. 40, pp. 1741–1746.

14. Ragoisha G.A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical Dictionary*. Ed. by A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. Springer, 2008. 991 p.

15. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry. *Solid State Phenomena*, 2003, no. 90–91, pp. 103-108.

16. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2005, no. 50, pp. 1553-1563.

17. Bondarenko S.N., Ragoisha G.A., Chulkin P.V. [et al.]. Razrabotka elektrokhimicheskikh metodov monitoringa protsessov tverdeniia i korrozii v tsementobetonnykh materialakh [Development of electrochemical methods for monitoring of processes of hardening and corrosion in cement-concrete materials]. *Materialy 5-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii "Pererabotka mineral'nogo syr'ia. Innovatsionnye tekhnologii i oborudovanie"*. Minsk, 2014. 114 p.

18. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2nd ed. Ed. by E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Wiley, 2005. 616 p.

Получено 12.11.2015

Об авторах

Бондаренко Сергей Николаевич (Минск, Республика Беларусь) – кандидат химических наук, доцент кафедры «Строительство и эксплуатация дорог», заместитель декана по науке Белорусского национального технического университета (220013, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: Bosn@mail.ru).

Чулкин Павел Владимирович (Минск, Республика Беларусь) – старший преподаватель кафедры «Электрохимия» Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail: Pavel.Chulkin@gmail.com).

Рагойша Геннадий Антонович (Минск, Республика Беларусь) – кандидат химических наук, доцент кафедры «Электрохимия», ведущий научный сотрудник НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail: Ragoisha@yahoo.com).

Коликов Андрей Олегович (Минск, Республика Беларусь) – студент Белорусского национального технического университета (220013, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: Ander250@mail.ru).

Бондаренко Александр Сергеевич (Мюнхен, Германия) – кандидат химических наук, профессор Технического университета Мюнхена (85748, Мюнхен, Гархинг, e-mail: Vandarenka@ph.tum.de).

About the authors

Sergei N. Bondarenko (Minsk, Republic of Belarus) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Construction and of Roads Exploitation Belarusian National Technical University (65, Independence av., Minsk, 220013, Republic of Belarus, e-mail: Bosn@mail.ru).

Pavel V. Chulkin (Minsk, Republic of Belarus) – Senior Lecturer, Department of Electrochemistry Belarusian State University (14, Leningradskaya st., Minsk, 220030, Republic of Belarus, e-mail: Pavel.Chulkin@gmail.com).

Gennadii A. Ragoisha (Minsk, Republic of Belarus) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Electrochemistry, Senior Researcher, RI for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya st., Minsk, 220030, Republic of Belarus, e-mail: Ragoisha@yahoo.com).

Andrei O. Kolikov (Minsk, Republic of Belarus) – Student, Belarusian National Technical University (65, Independence av., Minsk, 220013, Republic of Belarus, e-mail: Ander250@mail.ru).

Aleksandr S. Bondarenko (Munich, Germany) – Ph.D. in Chemical Sciences, Professor, Munich Technical University (Germany, 85748, Munich, Garching, e-mail: Bandarenka@ph.tum.de).