

Виноградов Семён Алексеевич

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТНОГО
БЕТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЬКОМЕТРИИ**

Специальности:

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов;

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации **Бердов Геннадий Ильич**

Научный консультант доктор технических наук **Хританков Владимир Фёдорович**

Официальные оппоненты: Горленко Николай Петрович,

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), профессор кафедры химии

Чулкова Ирина Львовна,

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ)» (г. Омск), заведующая кафедрой "Строительные материалы и специальные технологии"

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «17» октября 2017 года в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д212.269.08

д.т.н., доцент

_____ Ивашкина Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Портландцемент широко используется в строительстве. Процессы его гидратационного твердения достаточно сложны. Они во многом определяются тем, что портландцемент является полиминеральным материалом. В процессе гидратационного твердения минералы портландцемента вступают в химическое взаимодействие с водой. Степень энергетической связи полярных молекул воды в системе и упорядоченность ее структуры определяет важнейшие свойства искусственного камня, в том числе и механическую прочность.

Наряду с физико-механическими свойствами (целевыми) от фазового состава, структурных особенностей материала зависят его диэлектрические параметры, такие как диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость. При гидратационном взаимодействии цемента с водой неизбежно изменение диэлектрических свойств системы. Эти изменения непосредственно связаны со свойствами цементного теста и цементного камня. Структурно-чувствительные диэлектрические характеристики, сканируемые в непрерывном временном режиме, могут дать важную информацию при изучении процессов, протекающих как в начальный период гидратационного взаимодействия, так и в дальнейшем при твердении смеси.

К настоящему времени системного исследования взаимосвязей диэлектрических параметров с технологическими и физико-механическими свойствами цементного бетона не проведено.

Установление корреляционных связей между диэлектрическими и целевыми свойствами цементно-водных смесей с различными добавками позволит осуществлять оценку происходящих процессов, состояния цементного теста и камня, оптимизацию количества добавок в цемент и технологических режимов для повышения эксплуатационных свойств цементных материалов.

Диссертация выполнена в соответствии с планами научных исследований Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин) по направлению «Разработка новых строительных материалов и ресурсосберегающих технологий их производства».

Степень разработанности темы. Физико-химические процессы, протекающие при гидратационном твердении портландцемента, исследованы в многочисленных работах, выполненных советскими и зарубежными исследователями: П.А. Ребиндером, П.П. Будниковым, В.В. Тимашевым, Ю.М. Буттом, И.Н. Ахвердовым, А.К. Шей-киным, И.П. Выродовым, О.П. Мchedловым-Петросяном, Т.В. Кузнецовой, Ю.С. Саркисовым, В.А. Лотовым, Л.-Х.Б. Цимерманисом, Р. Кондо, М. Даймоном, В.С. Рамачандроном, Г.А. Калоусеком, У. Людвигом и многими другими. Вместе с тем до сих пор отсутствуют общепризнанные представления о механизме гидратационного твердения вяжущих веществ.

Диэлькометрия как метод исследования цементных композиций ранее не использовался, в то же время в сочетании с другими физико-химическими методами может быть важным аналитическим дополнением при изучении процессов адсорбции, гидратации в системе «цемент-вода» и фазо-структурных образований при твердении цементного камня и бетонов с получением новых сведений об этих процессах. Поэтому применение такого метода исследования в строительном материаловедении с установлением корреляционных связей в системе «диэлектрические характеристики – структура – механические свойства материала» является важной научно-технической задачей.

Объект исследования: водоцементные суспензии и материалы на основе портландцемента.

Предмет исследования: процессы гидратации, твердения портландцемента и цементного бетона с установлением корреляционных связей между диэлектрическими и прочностными характеристиками.

Целью работы является установление корреляционных связей диэлектрических характеристик со свойствами цементных материалов и их использование для совершенствования составов цемента и технологии бетона.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методики определения диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий (цементного теста), цементного камня, бетона.

2. Установление оптимального количества вводимых в цемент добавок (дисперсных минералов, электролитов, поверхностно-активных веществ) методом высокочастотной диэлькометрии.

3. Исследование изменения диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь) и их взаимосвязи с механической прочностью при гидратационном твердении портландцемента.

4. Использование высокочастотной диэлькометрии для оптимизации технологических режимов тепловлажностной обработки материалов на основе портландцемента.

5. Установление корреляционных связей диэлектрических характеристик со свойствами цементных материалов.

6. Разработка методики оценки качества портландцемента и определения возраста тяжелого бетона методом высокочастотной диэлькометрии.

Научная новизна.

1. Установлено, что процессы адсорбции и гидратации силикатов кальция в водной суспензии портландцемента в начальный период после затворения водой в течение 60–120 минут сопровождаются изменением структурно-чувствительной диэлектрической характеристики, а именно, уменьшением тангенса угла диэлектрических потерь от 0,03 до 0,02 на стадии гидратации и твердения цемента, вследствие последовательного изменения состояния воды от свободного к сорбированному и связанному в структурах гидросиликатов кальция. При затворении водой минеральных высокодисперсных добавок (волластонита, диабаза, известняка) эти процессы имеют место, при этом степень их проявления значительно слабее, чем в системе «цемент-вода». Взаимодействие между минералом и водой проявляется в виде различных значений и характера временной зависимости диэлектрических потерь в течение 7–8 часов после затворения: в системе «цемент-вода» основной рост добротности на 30 % происходит в начальный период, а для системы «волластонит-вода» добротность со временем возрастает по линейному закону.

2. Установлено, что экстремальные значения (минимумы) диэлектрических потерь в системе «цемент-вода» при введении различного количества добавок (волластонита, суперпластификатора и электролита) имеют корреляционную связь с их концентрационной зависимостью прочности от количества добавок по достижению максимального эффекта – повышению прочности цементного камня и улучшению технологических свойств смеси. При этом максимальная прочность и минимальные значения диэлектрических потерь соответствуют одинаковым количествам добавок. Для минеральной добавки волластонита это равно 7 %, для суперпластификатора С-3 – 0,5 % и для электролита $Al_2(SO_4)_3$ – 1,0 % от массы цемента.

3. Установлено, что в нормальных температурно-влажностных условиях процессы фазообразования при твердении и формирования структуры цементного камня, определяющие его прочностные свойства, происходят по логарифмическому закону в две стадии: на первой (до 8 суток) со скоростью в 3–5 раз, превышающей скорость на второй стадии (до 28 суток). При этом наблюдаемые закономерности соответствуют характеру изменения диэлектрических характеристик цементного камня со временем твердения. Это связано с образованием кристаллогидратов, упрочнением связи гидроксильных групп с минералами цемента, что вызывает уменьшение диэлектрических потерь (возрастание добротности).

Теоретическая значимость работы.

Установлена корреляционная связь изменения фазового состава и структуры цементного камня с его диэлектрическими характеристиками. Расширены представления о процессах, протекающих при гидратации и твердении цементного камня, с применением структурно-чувствительных диэлектрических параметров.

Практическая значимость работы.

1. Предложен метод оценки качества цемента и прочности цементного камня по диэлектрическим характеристикам.

2. Методом высокочастотной диэлькометрии определено оптимальное количество добавок к цементу (минеральных добавок, суперпластификатора, электролита).

3. Предложен метод выбора рациональных режимов тепловлажностной обработки (температуры, длительности выдержки), определяющих повышенные значения прочности при сжатии цементного камня по уровню диэлектрических свойств.

4. Предложен метод определения возраста бетона по результатам диэлькометрического анализа.

Методология работы.

Методология работы базируется на рабочей гипотезе о наличии корреляционных связей между структурно-чувствительными диэлектрическими показателями концентрированных цементных суспензий и продуктов их твердения с прочностными характеристиками получаемых материалов.

При этом предполагается, что физико-химические процессы адсорбции, гидратации, структурообразования цементных материалов в зависимости от состава, технологии обработки могут быть оценены по величине и временной зависимости диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь).

Методы исследования.

Для изучения и установления корреляционных связей между диэлектрическими показателями и протекающими процессами и свойствами цементных материалов было использовано аппаратное обеспечение по измерению добротности, емкости исследуемых смесей и материалов в мегагерцовом диапазоне длины волн, методы рентгенофазового и термического анализа, контроля прочности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение об изменении структурно-чувствительных диэлектрических потерь цементного камня в течение 7–8 часов после затворения цемента водой, выражающееся в увеличении добротности на 30 % и обусловленное последовательным изменением состояния воды от свободного к сорбированному и химически связанному в структурах гидросиликатов кальция.

2. Положение о наличии оптимального количества добавок в системе «цемент-вода», при котором наблюдаются экстремальные значения (минимумы) ди-

электрических потерь образующегося цементного камня, а именно, при содержании 7,0 мас.% волластонита $\text{tg}\delta$ равен 0,025, при 0,5 мас.% суперпластификатора – 0,015, при 1,0 мас.% электролита – 0,045.

3. Положение о наличии на логарифмической зависимости двух стадий процессов фазообразования при твердении цемента в нормальных условиях и формировании структуры цементного камня, определяющих его прочностные свойства, а именно, на первой стадии твердения (до 8 суток) набор прочности цементным камнем в 3–5 раз превышает скорость на второй стадии (до 28 суток). При этом наблюдаемые зависимости соответствуют характеру изменения диэлектрических характеристик цементного камня со временем твердения (коэффициент корреляции составляет 0,89).

Личный вклад автора.

Личный вклад автора заключается в участии, совместно с научными руководителями, в постановке цели, задач и программы выполнения исследовательской работы.

Автором выполнено лично: разработка конструкции измерительной ячейки и методики измерения, проведение экспериментов, обработка и интерпретация экспериментальных данных, формулирование положений и выводов, подготовка публикаций. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, многократным повторением экспериментов, обработкой их результатов по компьютерным программам, соответствием полученных результатов литературным данным.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на: Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве» – Стройсиб (Новосибирск, 2013); IV Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» НГАСУ (Сиб-

стрин) (Новосибирск, 2013); Международной научно-технической конференции «Инновационные разработки и новые технологии в строительстве и материаловедении – Стройсиб, (Новосибирск, 2014); Международной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», ТГУ (Томск, 2013); VII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» НГАСУ (Сибстрин) (Новосибирск, 2014); Международной научной конференции «Перспективные материалы в строительстве и технике», ТГАСУ (Томск, 2014); Международной научно-технической конференции «Строительные материалы: состав, структура, состояние, свойства» – Стройсиб (Новосибирск, 2015); VIII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства», НГАСУ (Сибстрин) (Новосибирск, 2015); Международной конференции «Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении», Стройсиб (Новосибирск, 2016); IX Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», НГАСУ (Сибстрин) (Новосибирск, 2016); Международной конференции «Эффективность новых рецептур и технологий в строительном материаловедении», Стройсиб (Новосибирск, 2017).

Публикации.

Основные положения диссертации опубликованы в 13 работах, включая 5 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования; отражена степень ее разработанности; сформулированы цели и задачи исследования; приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; представлены методология и методы исследования; приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов работы.

Первая глава (*Процессы взаимодействия портландцемента с водой, формирование структуры цементного камня и их связь с электрофизическими характеристиками*) содержит сведения о процессах твердения портландцемента,

формировании структуры цементного камня, влиянии различных добавок, электрических и магнитных полей на свойства цементных материалов.

Рассмотрены диэлектрические характеристики твердых тел, в том числе цементных материалов. Показана возможность применения метода высокочастотного диэлькометрического анализа для исследования процессов твердения материалов на основе цемента.

На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (*Исследованные материалы, методы исследования, методология работы*) приведены сведения о составе и дисперсности исследованных материалов и методике высокочастотного диэлькометрического анализа цементных суспензий и цементного камня.

В работе исследован портландцемент производства АО «Искитимцемент» (Новосибирская область). Цемент марки ПЦ 400 Д 20 имеет минералогический состав, мас. %: C_3S –55, C_2S –18, C_3A –11, C_4AF –14; удельную поверхность 320 м²/кг. Цемент марки ПЦ 500 Д 20, имеет минералогический состав, мас. %: C_3S –62; C_2S –16; C_3A –9; C_4AF –13; удельную поверхность 410 м²/кг.

В качестве жидкостей затворения при получении концентрированных суспензий использовались вода в соответствии с требованиями ГОСТ 23732 «Вода для бетонов и растворов» и керосин марки ТС-1, сорт высший, ГОСТ 10227.

В качестве добавок в работе использовались дисперсные минералы (волластонит, диабаз, известняк), электролит – сульфат алюминия и суперпластификатор марки С-3.

Волластонит (рудник «Веселый», Алтайский край) представлен основным минералом – метасиликатом кальция с содержанием примесей в виде оксидов железа, алюминия и магния в количестве не более 6 мас. %. Средний размер зерен равен 50 мкм.

Диабазовая мука производства ОАО «Тогучинский диабазовый карьер» (Новосибирская область) – полиминеральное сырье со средним размером зерен 11,4 мкм.

Известняк (ОАО «Искитимизвесть», Новосибирская область) представляет собой чистую породу с наличием примесей не более 1,5 мас.%. и средним размером зерен 8,4 мкм.

Определение прочности при сжатии образцов цементного камня и нормальной густоты цементного теста производилось по ГОСТ 310-76*.

Для определения дисперсности минеральных добавок использован лазерный гранулометр типа PRO-700 фирмы Seishin Enterpeise Co LTD, Токио. Определение параметров частиц проводилось по 16 интервалам в диапазоне 1-192 мкм. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-700. Трубка с медным анодом, схема Брегга-Брентона. Дифференциально-термический анализ проведен на приборе Netzstn TG 209 F1. Тигель стандартный корундовый. Скорость нагрева 10 К/мин.

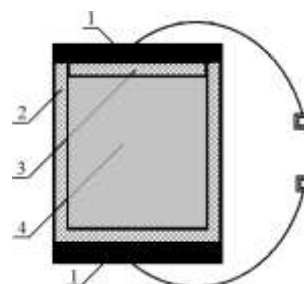
Определение диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий (цементного теста) и цементного камня проведено на измерителе добротности Tesla BM-560. Исследования проведены на частоте 1,5 МГц при температуре 20 °С. Для измерения диэлектрических характеристик водно-цементных суспензий разработана специальная измерительная ячейка (рисунок 1), представляющая собой полиэтиленовый стакан (2) со съемной крышкой (3) и двумя металлическими электродами (1).

При диэлькометрическом исследовании бетона из него вырезали заготовки диаметром 50 мм, из которых готовили образцы толщиной 15–30 мм. На образцы наносили графитовые электроды.

При анализе графической зависимости результаты экспериментов обрабатывались по специальной компьютерной программе.

В третьей главе (*Диэлькометрическое исследование процессов твердения концентрированных цементных суспензий*) исследованы диэлектрические свойства концентрированных суспензий.

Рисунок 1 - Измерительная ячейка: 1 – электроды; 2 – корпус ячейки; 3 – крышка ячейки; 4 – исследуемый материал (суспензия)



Исследованные концентрированные суспензии имели консистенцию, соответствующую принятому в технологии цементных материалов понятию «теста нормальной густоты». Для системы «цемент-вода» отношение жидкость/твердое тело (Ж/Т) составляло при этом 0,28–0,33. Измерения диэлектрических характеристик начальной стадии взаимодействия цемента с водой проводились в течение 7 часов.

Наиболее активное взаимодействие в системе «цемент-вода» происходит в начальный период (до 60–120 минут) затворения смеси с последующим монотонным ходом протекающих процессов гидратации во времени, что обнаруживается по характерной зависимости диэлектрических потерь цементно-водной суспензии (рисунок 2, кривая 3). В начальный период после затворения системы диэлектрические потери заметно уменьшаются (добротность увеличивается на 30 %), а в дальнейшем с увеличением времени их изменение практически отсутствует.

Подтверждающим фактом о взаимосвязи диэлектрических характеристик с протекающими процессами в исследуемой системе является то, что при замене воды (полярной жидкости) на керосин (неполярную жидкость) изменения диэлектрических характеристик во времени не происходит. Это подтверждает, что в системе «цемент-керосин» отсутствуют гидратационные процессы и поэтому ее диэлектрическое состояние остается неизменным.

Для высокодисперсного природного силиката кальция (волластонита) также имеют место гидратационные процессы при затворении его водой, что выявляется по увеличению диэлектрической добротности на 20 % (рисунок 2, кривая 4) исследуемой системы с течением времени, при этом степень их проявления значи-

тельно слабее, чем в системе «цемент-вода». В суспензиях волластонита при переходе от полярной жидкости (вода) к неполярной (керосин) добротность

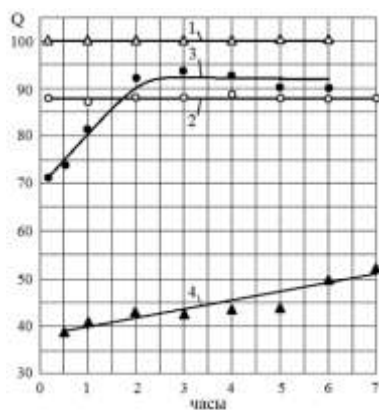


Рисунок 2 - Добротность измерительной ячейки с различными суспензиями через разное время от начала затворения: 1 – волластонит-керосин; 2 – цемент-керосин; 3 – цемент-вода; 4 – волластонит-вода

системы существенно увеличивается, то есть диэлектрические потери значительно уменьшаются (рисунок 2, кривые 1 и 4).

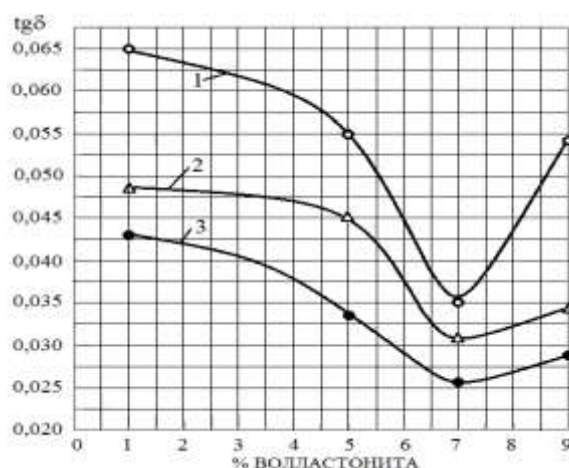
Емкостной параметр исследуемых суспензий в течение измерений не изменялся.

С целью определения оптимального количества вводимых добавок (дисперсных минеральных веществ, электролита, суперпластификатора) были проведены исследования диэлектрических свойств водных суспензий в процессе твердения цемента. Результаты измерений сопоставлены с ранее полученными данными по влиянию этих добавок на прочностные свойства цементных материалов. В качестве дисперсных минеральных добавок вводились волластонит, диабаз и известняковая мука. Количество вводимого волластонита составляло: 1; 5; 7; 9 мас.%. Водотвердое отношение было равно 0,3.

На концентрационной зависимости содержания волластонита в водной суспензии цемента в начальный период (10 минут) после затворения обнаруживаются экстремальные значения (минимум) диэлектрических потерь для суспензии с 7 мас.% волластонитовой добавки (рисунок 3, кривая 1). Это связано с тем, что при таком количестве добавки в начальный период активно происходят процессы адсорбции молекул воды на зернах волластонита, что вызывает уменьшение диэлектрических потерь.

При дальнейшем увеличении добавки преобладают процессы гидратации цемента с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что вызывает рост диэлектрических потерь. Выявленный оптимум вводимого волластонита в системе «цемент-вода» по диэлектрическому показателю имеет четкую корреляционную связь с прочностью образцов цементного камня (рисунок 4).

Рисунок 3 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь цементной суспензии с добавкой волластонита в начальный период затворения. Время от начала затворения, мин.: 1 – 10, 2 – 60, 3 – 120



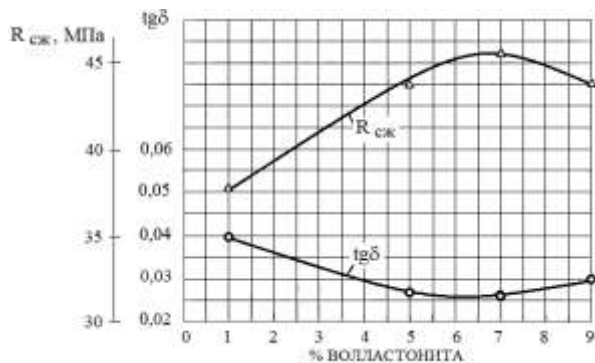


Рисунок 4 - Влияние добавки волластонита на прочность при сжатии и тангенс угла диэлектрических потерь цементного камня

Таким образом, диэлькометрический анализ концентрированных цементных суспензий (цементного теста) позволяет определить

количество добавки волластонита, обеспечивающее структурообразование цементного теста, которое определяет при твердении наиболее высокую прочность цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона.

При введении в систему «цемент-вода» добавок диабаза (2 и 7 мас.%) или известняковой муки (9 мас.%) наряду с процессами адсорбции и гидратации цементных минералов возможно протекание реакций гидролиза примесных оксидов щелочных и щелочно-земельных элементов, входящих в состав диабаза, и гидратация карбоната кальция известняковой муки. Эти взаимодействия компонентов смеси во времени проявляются в виде возрастания диэлектрических потерь. При этом согласно временной зависимости диэлектрических потерь наиболее активное взаимодействие происходит в первоначальные 2 часа после введения добавок (рисунок 5, кривая 1).

Увеличение количества добавки диабаза до 7 мас.% вызывает более существенный рост диэлектрических потерь (рисунок 5, кривая 2).

Фиксируемое различное изменение диэлектрических потерь от количества вводимой добавки коррелирует с установленной концентрационной зависимостью прочности образцов.

Ранее установленные концентрационные оптимумы по количеству вводимого

суперпластификатора марки С-3 (0,5 мас.%) и электролита $Al_2(SO_4)_3$ (1 мас.%) в концентрирован-

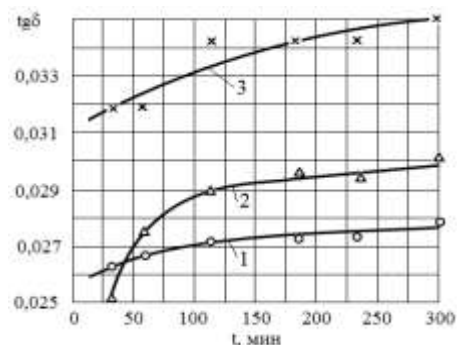
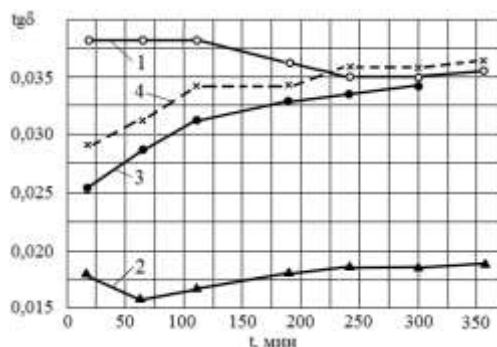


Рисунок 5 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании диабаза и известняка: 1 – 2 мас.% диабаза; 2 – 7 мас. % диабаза; 3 – 9 мас.% известняка

Рисунок 6 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании суперпластификатора С-3: 1 – 0,2 %; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 2,0 мас.%



ные цементно-водные суспензии с целью улучшения технологических свойств подтверждаются меньшими значениями диэлектрических потерь независимо от времени твердения смеси (рисунки 6 и 7).

Таким образом, высокочастотный диэлькометрический анализ позволяет оценить оптимальное количество добавок, вводимых в цемент с целью повышения прочности цементного камня.

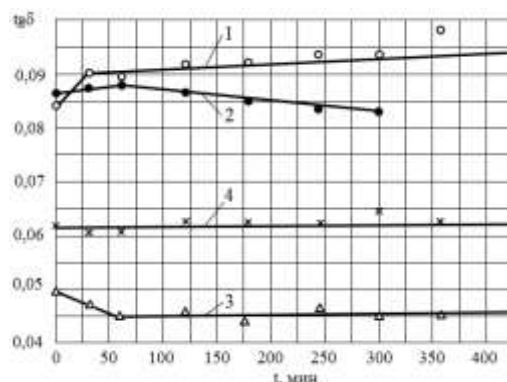
В главе 4 (*Высокочастотный диэлькометрический анализ цементного камня и бетона. Реализация результатов работы*) приведены результаты высокочастотного диэлькометрического анализа образцов цементного камня, твердевшего в различных условиях, а также бетонных изделий в реальных условиях эксплуатации.

Исследование цементного камня, твердевшего в различных условиях, осуществлялось на образцах с размерами 20×20×20 мм. Их твердение происходило как в нормальных условиях, так и в условиях тепловлажностной обработки по различным режимам. При твердении цементного камня в нормальных условиях в течение от 3 до 7 суток диэлектрические свойства изменяются незначительно, то есть энергетическое состояние полярных молекул воды, способность их к ориентации в высокочастотном поле остается практически неизменной (рисунок 8).

При твердении цементного камня в течение 28 суток при нормальных условиях возрастание прочности подчиняется двухстадийному логарифмическому

Рисунок 7 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании электролита $Al_2(SO_4)_3$:

1 – без добавки; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 2,0 мас.%



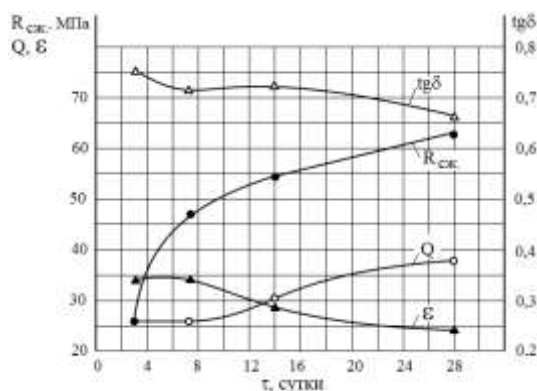


Рисунок 8 - Зависимости диэлектрических свойств (Q , $\text{tg}\delta$, ϵ) и прочности при сжатии ($R_{\text{сж}}$) от времени твердения цемента в нормальных условиях

закону с максимальной скоростью на первой стадии (до 8 суток). Эта закономерность набора прочности соответствует сохранению диэлектрических параметров на первой стадии с последующим увеличением добротности (снижением диэлектрических потерь) и уменьшением диэлектрической проницаемости на второй стадии. Наблюдаемый ход набора прочности цементного камня и характер изменения диэлектрических характеристик материала во времени связаны с процессами кристаллизации гидросиликатов кальция и постепенным переходом высокоосновных форм образующихся соединений в низкоосновные, что находит отражение на механических и диэлектрических свойствах твердеющего цемента.

Для оценки влияния режимов тепловлажностной обработки цементных образцов на их свойства при последующем твердении изменялись температура обработки (T) и длительность изотермической выдержки (τ):

Режим № 1 – $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 7$ часов;

Режим № 2 – $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0$ часов;

Режим № 3 – $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 11$ часов.

При всех режимах подъем температуры осуществлялся в течение 3 часов, охлаждение – 2 часов.

Ускоренные процессы структурообразования и набора прочности образцов при твердении цемента в тепловлажностных условиях, зависящие, прежде всего, от температуры и времени изотермической выдержки, имеют четкую связь с диэлектрическими свойствами материала. Максимальное значение прочности цементного камня соответствует минимальным значениям диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, что позволяет по диэлектрическим показате-

лям осуществлять выбор рациональных режимов тепловлажностной обработки (рисунок 9, а, б, в).

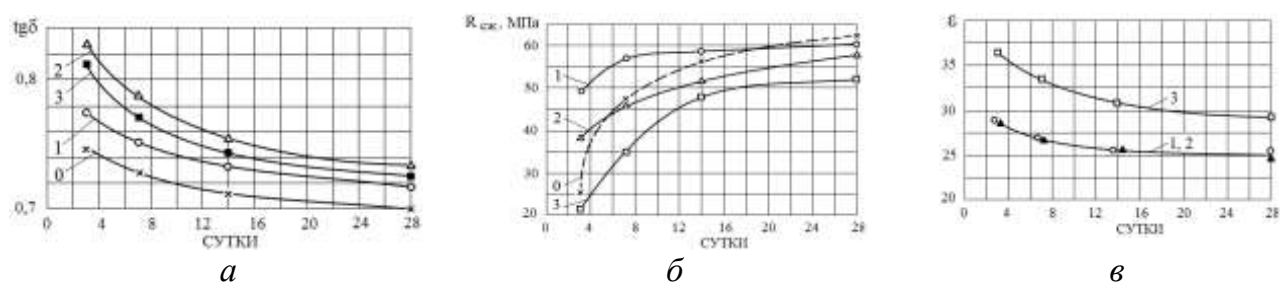


Рисунок 9 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь (а), прочности при сжатии (б), диэлектрической проницаемости (в) цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режимам 1, 2, 3; 0 – при нормальном твердении.

На основании полученных экспериментальных данных по изменению диэлектрических потерь и прочности цементного камня установлена корреляционная связь, описываемая линейным уравнением (1) и представленная на рисунке 10.

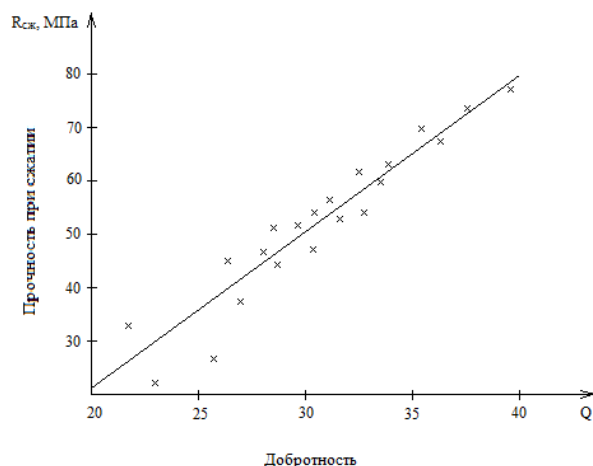
$$R_{сж} = - 33,7 + 2,73 Q \quad (1)$$

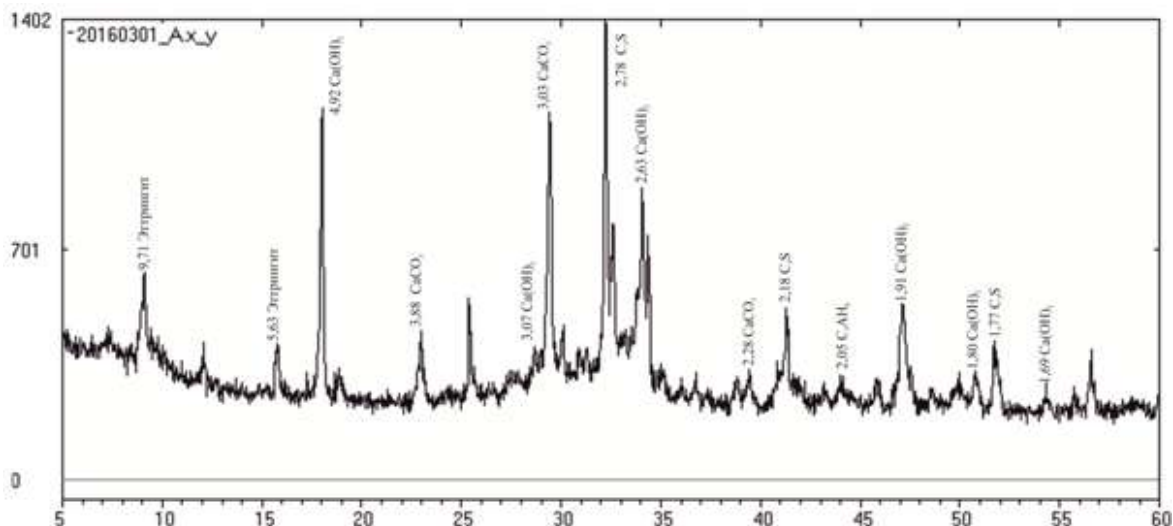
Высокочастотный диэлькометрический анализ отражает существенные изменения структуры при гидратации портландцемента.

Для исследования этих изменений структуры цементного камня проведен рентгенофазовый и комплексный термический анализ.

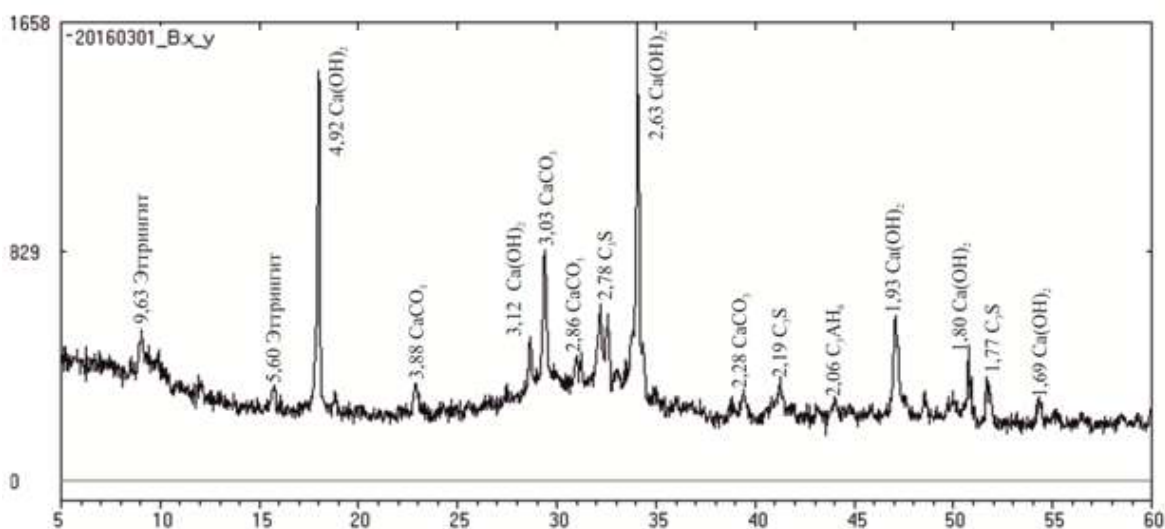
Тепловлажностная обработка приводит к значительному снижению интенсивности рефлексов C_3S ($2,776; 2,608; 2,606 \cdot 10^{-10}$ м), $\beta-C_2S$ ($2,609; 2,149 \cdot 10^{-10}$ м) по сравнению с рефлексами образцов без тепловлажностной обработки. В то же время существенно повышается интенсивность рефлексов, соответствующих портландиту $Ca(OH)_2$ ($4,9; 2,628 \cdot 10^{-10}$ м) (рисунок 11).

Рис. 10. Корреляционная зависимость «прочность – добротность» для образцов цементного камня.





а) Твердение при нормальных условиях



б) Твердение после тепловлажностной обработки

Рисунок 11 - Дифрактограммы образцов цементного камня, твердевших в течение 3 суток при нормальных условиях (а) и после тепловлажностной обработки (б).

Комплексный термический анализ показывает, что образцы, прошедшие тепло-влажностную обработку, содержат большее количество портландита Ca(OH)_2 и его более прочную структуру. Это свидетельствует о более глубокой гидратации клинкерных минералов в случае тепловлажностной обработки.

Наряду с исследованиями водно-цементных суспензий, цементных композиций с различными добавками и твердевших при различных тепловлажностных условиях, была изучена взаимосвязь диэлектрических характеристик с прочностными свойствами для цементных бетонов, эксплуатируемых в реальных условиях.

Поскольку диэлектрические характеристики заполнителя из плотных горных пород со временем службы бетона остаются практически неизменными, то эти параметры бетона определяются, в основном, свойствами цементного камня, поэтому по полученной градуировочной кривой в координатах «возраст бетона – добротность» устанавливается срок службы бетонных изделий.

В работе проведено арбитражное определение возраста бетона из конкретного строительного объекта. Результат оценки возраста (3,1 года) полностью соответствовал фактическим данным.

На основе полученных результатов исследований разработаны и утверждены нормативные материалы: инструкции по определению оптимального количества добавок к цементу и по определению возраста тяжелого бетона диэлькометрическим методом.

Высокочастотный диэлькометрический анализ использован для объективной оценки свойств бетона строящихся и эксплуатируемых объектов г. Новосибирска и Новосибирской области.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При изучении процессов адсорбции, гидратации, протекающих в цементно-водных суспензиях, и при выборе оптимальных количеств вводимых добавок в бетонные смеси могут эффективно применены структурно-чувствительные диэлектрические характеристики ($\operatorname{tg}\delta$ и ϵ) исследуемых систем в режиме временного сканирования с использованием разработанной методики их изменения в мегагерцевом диапазоне частот. Структурно-чувствительные диэлектрические показатели процессов, протекающих в цементно-водных суспензиях в непрерывном временном режиме, являются важной дополнительной информацией к существующим методам анализа.

2. Наиболее активное взаимодействие в системе «цемент-вода» происходит в начальный период (до 60–120 минут) затворения смеси с последующим монотонным ходом протекающих процессов гидратации во времени, что явно обнаруживается по характерной зависимости диэлектрических потерь цементно-водной суспензии в течение 6 часов. В начальный период после затворения системы ди-

электрические потери заметно уменьшаются (на 30 %), а в дальнейшем с увеличением времени их изменение практически отсутствует. Подтверждающим фактом о взаимосвязи диэлектрических характеристик с протекающими процессами в исследуемой системе является то, что при замене в суспензии воды (полярной жидкости) на керосин (неполярную жидкость) изменения диэлектрических характеристик во времени не происходит.

3. Для высокодисперсного природного силиката кальция (волластонита) имеют место гидратационные процессы при затворении его водой, что выявляется по увеличению диэлектрической добротности (уменьшению диэлектрических потерь на 40 %) исследуемой системы с течением времени (7 часов), при этом степень их проявления значительно слабее, чем в системе «цемент-вода».

4. На концентрационной зависимости содержания волластонита в водной суспензии цемента в начальный период (10 минут) после затворения обнаруживаются экстремальные значения диэлектрических потерь системы с 7 мас.% волластонитовой добавки. Это связано с тем, что при таком количестве в начальный период активно происходят процессы адсорбции молекул воды волластонитом с уменьшением диэлектрических потерь. При дальнейшем увеличении добавки преобладают процессы гидратации цемента с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что вызывает рост диэлектрических потерь. Выявленный оптимум вводимого волластонита в систему «цемент-вода» по диэлектрическому показателю имеет четкую корреляционную связь с прочностью образцов цементного камня.

5. При введении в систему «цемент-вода» добавок диабаз (2 и 7 мас.%) или известняковой муки (9 мас.%) наряду с процессами адсорбции и гидратации цементных минералов возможно протекание реакций гидролиза примесных оксидов щелочных и щелочно-земельных элементов, входящих в состав диабаз, и гидратация карбоната кальция известняковой муки. Эти взаимодействия компонентов смеси во времени проявляются в виде возрастания диэлектрических потерь. При этом согласно временной зависимости диэлектрических потерь наиболее активное взаимодействие происходит в первоначальные 2 часа после введения добавок. Увеличение количества добавки диабаз до 7 мас.% вызывает более существенный

рост диэлектрических потерь. Фиксируемое различное изменение диэлектрических потерь от количества вводимой добавки коррелирует с установленной концентрационной зависимостью прочности образцов.

6. Ранее установленные концентрационные оптимумы по количеству вводимого суперпластификатора марки С-3 (0,5 мас.%) и электролита $Al_2(SO_4)_3$ (1 мас.%) в концентрированные цементно-водные суспензии с целью улучшения технологических свойств подтверждаются характерными минимумами диэлектрических потерь независимо от времени твердения смеси и их временной зависимостью.

7. При твердении цементного камня в течение 28 суток при нормальных условиях возрастание прочности подчиняется двухстадийному логарифмическому закону с максимальной скоростью на первой стадии (до 8 суток). Эта закономерность набора прочности соответствует сохранению диэлектрических параметров на первой стадии с последующим линейным увеличением добротности (снижением диэлектрических потерь) и уменьшением диэлектрической проницаемости на второй стадии. Наблюдаемый ход набора прочности цементного камня и характер изменения диэлектрических характеристик материала во времени связаны с процессами кристаллизации гидросиликатов кальция и постепенным переходом высокоосновных форм образующихся соединений в низкоосновные, что находит отражение на механических и диэлектрических свойствах твердеющего цемента.

8. Ускоренные процессы структурообразования и набора прочности образцов при твердении цемента в тепловлажностных условиях, зависящие, прежде всего, от температуры и времени изотермической выдержки, имеют четкую связь с диэлектрическими свойствами материала. Максимальное значение прочности цементного камня соответствует минимальным значениям диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, что позволяет по диэлектрическим показателям осуществлять выбор рациональных режимов тепловлажностной обработки.

9. Экспериментальные данные о взаимосвязи диэлектрических характеристик с механическими свойствами цементного камня при установлении оптимального количества добавок (волластонита, диабаз, суперпластификатора, электро-

лита) и выборе рациональных режимов тепловлажностной обработки однозначно свидетельствуют о существовании корреляционной связи диэлектрических показателей с фазово-структурным строением получаемых материалов.

10. Установленные закономерности изменения диэлектрических характеристик от времени затворения и твердения цементного камня позволяют использовать диэлькометрический метод для прогнозирования свойств цементных материалов (определения класса прочности цемента, качества бетона) и возраста бетона.

11. Разработана методика высокочастотного диэлькометрического анализа процесса гидратационного твердения портландцемента. При этом используется измеритель добротности с рабочей частотой 100 кГц–10 МГц. При исследовании концентрированных цементных суспензий (цементного теста) для исключения сквозной электрической проводимости предложена ячейка с изолированными от суспензии электродами.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК:

1. Машкин А.Н. Диэлькометрическое исследование влияния режимов тепловлажностной обработки на свойства цементного камня / А.Н. Машкин, Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Известия ВУЗов. Строительство, 2015. – № 3. – С. 23–27.

2. *Бердов Г.И.* Диэлькометрический анализ влияния раствора электролита на свойства цементных материалов / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Н. Машкин, В.Ф. Хританков // Известия ВУЗов. Строительство, 2015. – № 8. – С. 21–24.

3. *Машкин Н.А.* Диэлькометрический анализ процесса гидратационного твердения цементного камня / А.Н. Машкин, Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Известия ВУЗов. Строительство, 2015. – № 2. – С. 27–30.

4. *Бердов Г.И.* Диэлькометрический анализ процесса гидратационного твердения цементного камня / Г.И. Бердов, А.Н. Машкин, **С.А. Виноградов** // Строительные материалы, 2016. – № 1–2. – С. 107–109.

5. *Бердов Г.И.* Влияние тепловлажностной обработки на структуру и свойства цементного камня / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Ф. Бернацкий // Строительные материалы, 2017. – № 5. – С. 81–85.

Другие публикации:

6. *Бердов Г.И.* Контроль влияния количества минеральной добавки на свойства цементного камня / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Н. Машкин // Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции "Актуальные вопросы строительства" / Рос. акад. архитектуры и строит. наук. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2014. – С. 189–192.

7. *Бердов Г.И.* Высокочастотный диэлькометрический анализ процесса гидратации портландцемента / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Н. Машкин, Б.В. Крутасов // Строительные материалы: состав, структура, состояние, свойства. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2015. – С. 17–20.

8. *Бердов Г.И.* Диэлькометрический контроль влияния количества минеральной добавки на свойства цементных композиций / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Н. Машкин // Строительные материалы: состав, структура, состояние, свойства. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2015. – С. 80–82.

9. *Бердов Г.И.* Диэлькометрическое исследование процесса твердения цементного камня / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, А.Н. Машкин, Б.В. Крутасов // Строительные материалы: состав, структура, состояние, свойства. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2015. – С. 83–85.

10. *Бердов Г.И.* Диэлькометрический метод определения оптимальной добавки электролитов к портландцементу / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2016. – С. 110–112.

11. *Бердов Г.И.* Определение оптимального количества дисперсных минеральных добавок к цементу методом высокочастотной диэлькометрии / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2016. – С. 117–120.

12. *Бердов Г.И.* Диэлькометрический метод определения оптимального количества добавляемого к цементу суперпластификатора / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2016. – С. 117–120.

13. *Бердов Г.И.* Определение возраста бетона высокочастотным диэлькометрическим методом / Г.И. Бердов, **С.А. Виноградов**, В.Ф. Хританков // Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2016. – С. 128–130.