

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин)»

На правах рукописи

Виноградов Семён Алексеевич

**Совершенствование составов и технологии цементного бетона
с применением высокочастотной диэлькометрии**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

05.23.05 - Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники РФ
Г. И. Бердов

Научный консультант:
доктор технических наук
В. Ф. Хританков

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ВОДОЙ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ИХ СВЯЗЬ С ФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ(АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)	13
1.1 Особенности процесса гидратации цемента	13
1.1.1 Изменение структуры при взаимодействии цемента с водой	13
1.1.2 Изменение скорости гидратации	15
1.1.3 Влияние внешних воздействий на процесс гидратации цемента.....	16
1.2 Формирование структуры цементного камня. Влияние на неё различных добавок	17
1.3 Воздействие электрических и магнитных полей на гидратационное твердение цементных материалов	21
1.4 Изменение электрофизических свойств при гидратационном твердении портландцемента	24
1.5 Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери компонентов цементного камня и бетона	26
1.5.1 Диэлектрическая проницаемость	27
1.5.2 Диэлектрические потери	29
1.5.3 Связь диэлектрических свойств с энергетическими характеристиками веществ	33
1.6 Заключение, постановка цели и задач исследования	36
Глава 2 ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	39
2.1 Характеристики исследованных материалов	39

2.1.1 Цемент	39
2.1.2 Волластонит	39
2.1.3 Диабаз	42
2.1.4 Известняк	44
2.1.5 Другие добавки	45
2.1.6 Вода	46
2.1.7 Керосин	46
2.2 Методы исследования	46
2.2.1 Определение нормальной плотности цемента и механической прочности цементного камня	46
2.2.2 Определение дисперсности материалов	46
2.2.3 Исследование структуры цементного камня	47
2.3 Разработка методики высокочастотного диэлькометрического анализа процесса гидратационного твердения портландцемента	47
2.3.1 Возможности применения диэлькометрии при исследовании процессов гидратации цементного камня	47
2.3.2 Разработка метода контроля диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий, цементного камня и бетона	48
2.3.3 Выбор оптимальной конструкции измерительной ячейки	49
2.3.4 Методика исследования диэлектрических свойств цементного камня и бетона	56
2.4 Методология диссертационной работы	57
2.5 Выводы по главе 2	59
Глава 3 ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ	61

3.1 Диэлькометрическое исследование процесса гидратации портландцемента...	61
3.2 Влияние добавки дисперсного волластонита на диэлектрические свойства суспензии «цемент-вода»	66
3.3 Диэлектрические свойства концентрированных суспензий «цемент-вода» с добавлением диабазы и известняковой муки.....	71
3.4 Диэлектрические свойства концентрированных цементных суспензий при введении суперпластификатора.....	75
3.5 Диэлькометрическое исследование влияния электролита на свойства концентрированных цементных суспензий.....	78
3.6 Выводы по главе 3	81
Глава 4 ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	84
4.1 Исследование диэлектрических свойств и прочности при сжатии образцов цементного камня при твердении в нормальных условиях	85
4.2 Влияние режима тепловлажностной обработки на диэлектрические свойства и механическую прочность цементного камня	88
4.3 Исследование структуры образцов цементного камня, твердевшего в нормальных условиях и после тепловлажностной обработки	94
4.3.1 Результаты рентгенофазового анализа	94
4.3.2 Результаты термического анализа	99
4.3.3 Обсуждение результатов	103
4.4 Определение возраста бетона методом высокочастотного диэлькометрического контроля	104
4.5 Оценка качества бетона строительных объектов методом высокочастотной диэлькометрии	107
4.6 Реализация результатов работы.....	111

4.7 Выводы по главе 4.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	117
ЛИТЕРАТУРА	121
Приложение 1 Результаты диэлькометрического анализа (частота 1,5 МГц) концентрированных суспензий: «цемент-вода», «цемент-керосин», «волластонит-вода», «волластонит-керосин».....	137
Приложение 2 Результаты диэлькометрического анализа суспензии «цемент-вода» с добавлением дисперсного волластонита.....	139
Приложение 3 Результаты анализа дифрактограмм образцов цементного камня, твердевших в течение 3 и 28 суток при нормальных условиях и после тепловлажностной обработки.	142
Приложение 4 Инструкция по определению возраста тяжёлого бетона диэлькометрическим методом	147
Приложение 5 Инструкция по определению оптимальной дозировки добавок в раствор диэлькометрическим методом	158

ВВЕДЕНИЕ

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 её 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, происходящие 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. Шейкиным, И. П. Выродовым, О. П. Мчедловым-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. Определение 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 тяжёлого 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, диабаз, 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) на прочность при сжатии цементного камня по уровню его 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, ёмкости 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) диэлектрических потерь образующегося цементного камня, а именно, при содержании 7 мас. % волластонита $\text{tg } \delta$ равен 0,025, при 0,5 мас. % суперпластификатора – 0,015, при 1 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 измерений, проведение экспериментов, обработка и интерпретация экспериментальных данных, формулирование положений и выводов, подготовка публикаций. Все экспериментальные результаты, приведённые 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 Всерос-

сийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» НГАСУ (Сибстрин) (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 (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 (Новосибирск, 2015); Международной конференции «Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении», Стройсиб (Новосибирск, 2016); IX Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», НГАСУ (Новосибирск, 2016); Международной конференции «Эффективность новых рецептур и технологий в строительном материаловедении», Стройсиб (Новосибирск, 2017) .

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 12 работах, включая 4 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Глава 1 ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ВОДОЙ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ИХ СВЯЗЬ С ФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Большой вклад в исследование физико-химических процессов при взаимодействии цемента с водой и формировании структуры цементного камня сделан отечественными и зарубежными учёными: П. А. Ребиндером, В. В. Тимашёвым, И. П. Выродовым, П. П. Будниковым, Т. В. Кузнецовой, И. Н. Ахвердовым, Ю. С. Саркисовым, В. А. Лотовым, Р. Кондо, Ю. М. Буттом, М. Даймоном, В. С. Рамачандраном, Г. А. Калоусеком и многими другими. Однако до сих пор многие факты, известные из практики, не получили удовлетворительного объяснения. Интенсивное исследование рассматриваемых процессов продолжается и в настоящее время.

Рассмотрим особенности гидратационного твердения портландцемента, влияние различных факторов (введения минеральных добавок, электролитов, поверхностно-активных веществ, воздействия электрических и магнитных полей) на формирование структуры и свойств цементного камня, а также изменение электрофизических характеристик системы цемент-вода в процессе гидратационного твердения.

1.1 Особенности процесса гидратации цемента

1.1.1 Изменение структуры при взаимодействии цемента с водой

Цемент, как показывает оценка энергетического состояния, в том числе значений энтропии, представляет собой нестабильную, термодинамически неустойчивую систему [1]. Важным фактором химической активности клинкерных минералов являются изоморфные примеси в их кристаллических решётках [2]. Непо-

средственное участие в формировании структуры искусственного камня принимают активные центры поверхности частиц цемента. Они служат инициаторами начала процесса гидратации [3]. Модели активных центров могут использоваться для оценки активности веществ, имеющих высокую долю ковалентных связей. К их числу относятся клинкерные минералы C_3S , β - C_2S [4]. При высокой доле ионных связей необходим учёт электростатических взаимодействий.

При гидратации вяжущих материалов возникают нанодисперсные системы [5]. Важные результаты о протекании процесса гидратационного твердения портландцемента получены в работе [5]. При этом проведён анализ этого взаимодействия с использованием общепринятых уравнений, отражающих первый и второй законы термодинамики, а так же объёмных фазовых характеристик системы «цемент-вода». Актуальной задачей является управление процессами их образования введением добавок или внешними воздействиями. Преимуществами по прочности обладают структуры, имеющие высокую удельную поверхность новообразований или содержащие высокодисперсный наполнитель, а также имеющие одноранговую микропористость [6].

Как показано с помощью растровой атомно-силовой микроскопии, уже через 20 минут взаимодействия с водой свежего скола зерна цементного клинкера общая поверхность скола возрастает на 60% [7]. Через 36 минут после затворения портландцемента водой при соотношении В/Ц = 0,45 образуются кристаллогидраты AF_t . При этом кристаллы $Ca(OH)_2$ не обнаруживаются. Поверхность зерна цемента становится не гладкой, при этом на крупные частицы налипают более мелкие, возникают агломераты частиц цемента [8]. После 60 минут гидратации возникают связи между ними. После 150 минут гидратации на поверхности зёрен цемента образуется гель. В конце индукционного периода энергия активации процесса гидратации составляет 21,8 кДж/моль [8].

После гидратационного твердения в течение 28 суток внешний гель С-S-H является совокупностью частиц с волокнистым и фольгоподобным строением [9]. Если смесь вяжущих активирована раствором щёлочи, проявляется

фольгоподобное и пластинчатое строение C-S-H. Введение пластификаторов приводит к увеличению энергии активации образования зародышей и роста кристаллов образующихся гидратов. Действие суперпластификаторов обуславливает изменение морфологии гидратных новообразований. Они появляются в растворе как глобулярные структуры в отличие от классического фибриллярного строения на поверхности зёрен цемента [10].

1.1.2 Изменение скорости гидратации

Для регулирования процесса схватывания и твердения цементного теста используют многочисленные приёмы. Рассмотрим некоторые из них.

Для ускорения схватывания и твердения цемента предлагается смесь двух компонентов [11]. В качестве одного из них используют сульфаты, имеющие многозарядные катионы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Второй компонент включает алюминаты и сульфоалюминаты кальция, соли алюминия (сульфаты, нитраты, карбонаты) или их смеси. Сульфаты или сульфоалюминаты кальция имеют состав: CA , CA_2 , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AS_3 . Содержание соединений алюминия составляет $\geq 10\%$ мас., сульфатов – до 90% мас. При этом соотношение Al_2O_3 и SO_4^{2-} может составлять от 0,1 до 10. Ускоритель в количестве 0,1-10% мас. добавляется к вяжущему в виде порошка, диспергированного в воде или безводном растворителе. В качестве диспергаторов используется полиакриловая кислота, полиакрилаты или производные фосфорной кислоты [11].

Для замедления процесса гидратации гидравлического вяжущего предлагается использовать соли α -моногидроксикарбоновой кислоты с двумя или более гидроксильными группами [12].

Для замедления схватывания активированных щелочных цементов и вяжущих на основе силикатов кальция (шлаков, летучих зол) предлагается на 100 частей вяжущего материала вводить 1-10 частей замедлителя схватывания. В качестве последнего используют метафосфаты или полифосфаты натрия и калия [13].

Активация доменных шлаков, имеющих высокое содержание Al_2O_3 и пониженное количество SiO_2 , добавляемых в состав шлакопортландцементов, обеспечивается введением при помолу добавки жидкого стекла [14]. При содержании шлака 40-60% оптимальной является добавка 1% жидкого стекла. Это приводит к уменьшению нормальной густоты цементного теста на 3,5%, сроков схватывания на 30 минут. При увеличении сроков хранения шлакопортландцемента эффект активации уменьшается. Активация процессов гидратации алюминатов кальция, особенно низкоосновных, в составе глинозёмистых цементов с высоким отношением Al_2O_3/CaO достигается введением сульфоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2SO_4SO_3$ в количестве 5%. При этом не обнаруживается существенного изменения механизма гидратации [15].

Активация гидратации белитового клинкера обеспечивается введением сульфоалюминатной добавки [16]. Получаемый белитовый цемент не уступает по свойствам портландцементу. На процесс гидратации и формирование структуры искусственного камня из мономинеральных вяжущих веществ и цементных композиций существенное влияние оказывают добавки моно- и дисахаридов [17].

1.1.3 Влияние внешних воздействий на процесс гидратации цемента

Активация воды затворения воды в роторных и конусных активаторах обуславливает изменение сроков схватывания и густоты цементного теста, повышение прочности цементного камня [18].

При механоактивации в вибромельнице вяжущих на основе портландцемента, содержащих 30 и 50% золы-уноса, водопотребность снижается с 36-37% до 32%, уменьшаются сроки начала и конца схватывания. Ранняя прочность составов с 30% золы-уноса возрастает в 5,8 раз, с 50% золы – в 11 раз, тем не менее она меньше, чем у активированного портландцемента. В возрасте 7 суток эти значения прочности сближаются, а в возрасте 28 суток прочность образцов, содержащих золу-унос, превышает прочность бездобавочных образцов на 7-8 МПа [19].

Активация воды затворения воздействием акустических колебаний приводит к повышению её реакционной способности и образованию более однородных и прочных структур искусственного камня [20]. Воздействие постоянного магнитного поля с напряжённостью 0,6-1,2 Тл интенсифицирует деполяризацию воды затворения и диспергирование твёрдой фазы концентрированных суспензий. Изменение структуры вяжущего при воздействии электромагнитного поля с частотой $10-10^{10}$ Гц имеет полиэкстремальный характер [21].

Повышение скорости тепловыделения при гидратации может быть обеспечено введением комплексной добавки, содержащей окислитель [22]. Это способствует твердению бетона при отрицательных температурах.

Для создания оптимальной структуры бетона может быть использована активация поверхности заполнителей разбавленными растворами электролитов, а цемента – в роторно-пульсационном аппарате в водном растворе ПАВ [23]. Процесс твердения вяжущих веществ при введении добавок электролитов может быть представлен в виде математической модели [24].

1.2 Формирование структуры цементного камня.

Влияние на неё различных добавок

Процесс формирования структуры цементного камня при гидратационном твердении портландцемента в работе [25] подразделяется на три этапа:

- 1) установление равновесия в растворах;
- 2) формирование структуры;
- 3) стабилизация структуры.

Особенности процессов гидратации и формирования структуры при этом были изучены по скорости тепловыделения и изменению электрического сопротивления.

Большое влияние на процесс формирования структуры оказывают вид цемента, водотвёрдое отношение и вводимые добавки [26-28]. При использовании

глинозёмистого шлака и сульфоалюминатного клинкера в качестве расширяющихся добавок кристаллизация эттрингита происходит постепенно во время быстрой гидратации тонкомолотого портландцемента. Это обуславливает процесс расширения системы [29]. С точки зрения повышения прочности бетона эффективно использование комплексных минеральных добавок [30-32]. В работе [31] отмечается предпочтительность использования смесей, которые содержат доменные шлаки, микрокремнезём и портландцемент. Существенное повышение прочности цементного камня может быть достигнуто при введении добавки, содержащей тонкодисперсный шлак, высокоглинозёмистый компонент (включающий CA и CA_2) и гидратированный цемент [32].

Эффективной минеральной добавкой, обеспечивающей повышение прочности цементного камня, является волластонит [33]. До 40% цемента может быть заменено добавками, полученными следующим образом: золу-унос и золу механического удаления от сжигания бытовых отходов смешивают с уносом из формовочного песка для получения отношения $CaO:SiO_2$, равного 1:1. Эту смесь остекловывают. Повышение прочности цементного камня связывают с пуццолановыми реакциями [34]. В работе [35] повышение прочности цементного камня достигалось введением совместной добавки отработанного катализатора жидкофазного крекинга (КЖХ) и пыли производства минеральной ваты (ПМВ). При этом начальная концентрация ионов OH^- в жидкой фазе снижалась.

При использовании в качестве наполнителя отсевов известняка расход цемента в бетоне может быть снижен на 20-30% без уменьшения его механической прочности [36]. При этом повышается коррозионная стойкость бетона и усиливаются его защитные свойства при воздействии ионизирующих излучений. При введении наноразмерных частиц $CaCO_3$ совместно с метакаолином проявляется высокая гидравлическая активность вторичных фаз на первоначальном этапе гидратации [37]. При этом происходит ускоренное образование гидросульфоалюминатов кальция (эттрингита и моносульфата). Воздействие наноразмерных частиц $CaCO_3$ ускоряет образование карбоалюминатной фазы [37]. Вместе с тем, исполь-

зование наноразмерных частиц CaCO_3 вызывает значительное уменьшение прочности цементного камня, по сравнению с применением только метаксаолина. По мнению авторов работы [37], это необходимо иметь в виду при использовании любых наноразмерных добавок, вводимых в бетон. Введение добавок гипса и карбонатов (доломит+шлак) приводит к замедлению роста значений рН жидкой фазы цементного теста [38]. Это обуславливает возможность применения карбонатов при изготовлении безгипсового портландцемента.

Эффективное замедление схватывания портландцемента может быть обеспечено введением добавок фосфорной кислоты [39]. При введении в качестве добавок 25% мас. опоки установлено [40], что проникновение ионов Cl^- в цементный камень и образование в нём гидрохлоралюмината кальция замедляется. В случае введения 25% известняка содержание в цементном камне хлоросодержащих фаз возрастает. Добавка микрокремнезёма способствует ускорению ранних стадий гидратации C_3S , C_3A , C_4AF , но замедляет взаимодействие с водой C_2S [41]. Количество образующегося этtringита не зависит от содержания кремнезёма. Пуццолановое воздействие микрокремнезёма начинает проявляться после первых суток гидратации. После третьих суток такие реакции протекают медленнее. В возрасте 90 суток степень гидратации портландцемента в присутствии микрокремнезёма снижается [41].

Частичная замена (на 5-20%) портландцемента метаксаолином способствует формированию более плотной структуры цементно-песчаного раствора [42]. Оптимальное содержание метаксаолина составляет 15%. Введение метаксаолина положительно влияет на защиту стальной арматуры. Прочность и долговечность бетона повышаются при замещении 15% портландцемента метаксаолином. Его получают обжигом каолина при 800°C в течение 60 мин [43]. При этом проявляется зависимость между проницаемостью по хлоридам и прочностью бетона при сжатии. Бетон с прочностью 75-250 МПа может быть получен на основе вяжущего, содержащего композицию из портландцементного клинкера, гипса, стеклопорошка и эпоксидной смолы, вводимой в количестве 30-54% от массы клинкера. Такой

бетон обладает сульфатостойкостью, имеет расчётный срок эксплуатации 70 лет [44]. Материал, обладающий низким электросопротивлением и сочетающий свойства бетона и грунта, может быть получен на основе вяжущего, содержащего 1-20% мас. портландцемента, 18-85% мас. золы-уноса [45].

Электропроводящий бетон, предназначенный для повышении стойкости арматуры к коррозии и её катодной защиты и обладающий прочностью 50-65 МПа, содержит портландцемент (или белый цемент), стекловолокно, суперпластификатор, фосфат серебра и уголь [46]. Оптимальное соотношение В/Ц = 0,3.

Существенное влияние на развитие гидратации портландцемента и формирование прочности цементного камня оказывает введение добавок электролитов. Введение 1% электролитов, содержащих многозарядные катионы и анионы (такие как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), способствует восстановлению активности портландцемента, который хранился во влажной среде в течение 4 и 12 месяцев [47]. Для получения высокопрочного бетона в состав бетонной смеси, содержащей, % мас: портландцемент (20,6-27,40), песок (21,8-24,7), щебень (43,10-44,90) и воду (7,10-9,00) предлагается вводить добавку, включающую золь гидроксида железа (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), гексоцианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и суперпластификатор С-3 [48]. При добавлении NaCl к цементу, содержащему золу-унос, сокращаются сроки схватывания, повышается прочность цементного камня. При этом степень гидратации увеличивается на ранней стадии твердения, но снижается в более поздние сроки [49]. При введении 2% NaCl обеспечивается увеличение степени гидратации и прочности цементного камня во все сроки твердения.

В работе [50] установлено, что электрокинетический потенциал частиц цемента в воде и в растворе NaCl является отрицательным. В случае введения ионов Ca^{2+} при их низкой концентрации отрицательное значение этого потенциала сохраняется. При больших концентрациях этого катиона знак потенциала изменяется [50]. Значительное влияние на процесс гидратации портландцемента оказывает введение добавок органических суперпластификаторов.

Введение поликарбоксилатного суперпластификатора в количестве 1% приводит к увеличению электрической проводимости цементной суспензии. Электрическая проводимость цементного камня в возрасте 1-28 суток уменьшается в результате замедления процесса гидратации [51]. Присутствие суперпластификатора повышает длительность скрытой стадии гидратации, но не оказывает влияния на развитие последующих стадий. Для увеличения эффективности действия добавки лигносульфаната кальция предлагается обрабатывать бетонную смесь импульсным электрическим полем [52]. Для повышения свойств бетона, содержащего в составе вяжущего отсев доменного шлака и пыль от получения ферросилиция, предлагается использовать пластификатор на основе нафтенной сульфокислоты, а также наряду с обычной водой вводить воду, модифицированную электрическим током, имеющую значение рН равное 2,1-2,5 [53].

Рассмотрим эффективность воздействия электрических и магнитных полей на гидратационное твердение портландцемента.

1.3 Воздействие электрических и магнитных полей на гидратационное твердение цементных материалов

Разрядно-импульсная обработка производит активацию воды затворения и приводит к ускорению твердения цементных материалов. Это позволяет увеличить прочность мелкозернистого бетона, уменьшить плотность пенобетона. Она может быть эффективно использована при выполнении геотехнических закладочных работ [54].

Электроимпульсное воздействие оказывает существенное влияние на свойства растворов и цементного камня, полученных с использованием длительно хранившихся цементов. Применение такой обработки позволяет получить цементный камень, соответствующий действующим стандартам при использовании смесей свежего и лежалого цемента, взятых в соотношении 1:1 [55]. Активация компонентов бетонной смеси электрическими разрядами с мощностью 2,7 кДж/м³

обеспечивает повышение прочности цементного камня. Достижимый эффект зависит от применяемых добавок и марки цемента. Так, в случае портландцемента М400 повышение прочности в возрасте 3 суток составило: при электроразрядной активации 41%, при электроактивации и введении комплексной добавки 52%, при электроактивации и добавлении суперпластификатора С-3 – 97%. Аналогичное увеличение прочности образцов из цемента М600 составило соответственно 11, 18 и 24% [56].

При действии высоковольтного электрического разряда на цементноводную суспензию её активация достигается на первом этапе вследствие ионизации, на втором этапе – в результате диспергирования цемента. При этом уровень подводимой электрической энергии должен составлять соответственно 0,1-0,6 и 4,8-6,0 кДж/м³. В результате электрофизической обработки системы подвижность бетонных смесей увеличивается на 40-45%, а прочность в возрасте 28 суток – на 20-30% по сравнению с контрольными образцами [57]. Эффективность разрядно-импульсного воздействия снижается в случае приближения времени его приложения к моменту окончания существования коагуляционной структуры цементноводной суспензии. На прочность исследуемого камня влияет режим электроразрядной активации. У составов на основе шлакопортландцемента эффективность выше, чем у составов на основе портландцемента. Это может быть связано с дополнительной активацией шлакового стекла высоковольтным разрядом [58].

При активации импульсным электрическим полем содержание добавки ЛСТМ-2 должно составлять 0,3% от массы цемента, а водоцементное отношение быть равным 0,38. В этом случае прочность образцов бетона возрастает на 48,3% по сравнению с контрольными образцами [59]. При обработке воды затворения высокочастотными импульсами время схватывания цементного теста зависит от полярности импульсов. При малом уровне энергии прикладываемых импульсов время схватывания уменьшается независимо от их полярности. При увеличении уровня прикладываемых импульсов при их положительной полярности время схватывания практически не изменяется. При отрицательной полярности импуль-

сов с увеличением уровня их энергии время схватывания увеличивается. Максимум достигается при 120 кДж/л. Начиная с 35 кДж/л, время схватывания цементного теста превышает контрольные значения [60].

Диспергирование частиц цемента в растворной смеси при действии электрического поля подтверждено в работе [61]. При этом установлено, что повышение прочности бетона зависит от времени начала его обработки электрическим полем.

Электроимпульсной обработке могут быть подвергнуты и свежесформированные изделия из бетона [63]. При этом оптимальное число импульсов – 10, период после формования – 5 минут. Применение такой обработки в случае пропариваемых изделий приводит к экономии цемента на 25-45%. Электрофизический способ может быть использован для активации как воды затвердения, так и цементно-водных суспензий путём кратковременного воздействия электрического поля [63-68]. При этом экономия вяжущего может составлять 15-20% [63]. Для активации процесса гидратации может быть использовано магнитное поле высокой частоты [69-71]. В работе [69] исследовано воздействие поля с частотой 1,5 МГц. Пороговое значение мощности поля, обеспечивающее активацию процесса твердения вяжущих веществ, составляет $0,3 \text{ Вт/м}^3$. При мощности 15 Вт время набора прочности материала сокращается на 50%, повышается предел прочности и степень однородности затвердевших изделий [69-71].

Использование слабых импульсов электрического поля радиочастотного диапазона уменьшает экологическое воздействие на окружающую среду, позволяет получить значительный экономический эффект при малых сроках окупаемости [70]. При использовании воды, активированной магнитным полем, для затвердения бетонных смесей их подвижность возрастает на 60-120%. Обеспечивается экономия до 20% цемента. Прочность изделий увеличивается на 48% и более [72, 73].

Для электромеханохимической активации цементных систем эффективно использование магнитовосприимчивых добавок из отходов производства, напри-

мер, феррофосфора или керамзитовой пыли, совместно с поверхностно-активными веществами, такими как ЛСТ, С-3. Наибольший эффект достигается при совместном введении керамзитовой пыли и суперпластификатора С-3. Использование воды, активированной электрическим разрядом, способствует ускорению гидратации всех минералов портландцементного клинкера. На ранних стадиях твердения прирост прочности при изгибе является наибольшим. В возрасте одних суток он составляет 43-75%. В значительной степени ускоряется твердение β - C_2S [75].

Бетонная смесь может быть активирована воздействием бегущего электромагнитного поля [76]. При воздействии на систему цемент-вода при $V/\Omega = 0,39$ электромагнитных полей с частотой от 10 Гц до 10 МГц наибольший эффект достигается при частотах 500 Гц и 1 МГц [77]. Воздействие электрического поля во многом обуславливается диэлектрическими свойствами цементных суспензий (тесто) и цементного камня. К числу таких свойств относятся электропроводность, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери. Их исследование позволяет получить ценную информацию о процессе гидратационного твердения и воздействия на него различных факторов.

1.4 Изменение электрофизических свойств при гидратационном твердении портландцемента

Из числа электрофизических свойств, характеризующих систему цемент-вода, обычно определяют электрическое сопротивление цементного теста или цементного камня [78-86]. Электропроводность цементного теста зависит от вида минеральной добавки и водотвёрдого отношения [78], а также дисперсности цемента и состояния сульфата кальция (ди - и полугидрат) [79]. Электрическое сопротивление цементного теста в основном определяется его жидкой фазой. При увеличении в ней концентрации ионов оно уменьшается. По мере формирования структуры и уменьшения пористости цементного камня электрическое сопротив-

ление возрастает [81]. Между электрическим сопротивлением и прочностью при сжатии наблюдается линейная взаимосвязь [82].

Измерение электрического сопротивления позволяет получить ценную информацию о протекании процессов схватывания и твердения цементного теста. В процессе начального твердения максимум электрического сопротивления соответствует введению летучей золы: 10% в портландцемент и 20% в сульфатостойкий цемент [83]. На величину электрического сопротивления существенно влияет дозировка микрокремнезёма в составе вяжущего и водоцементное отношение [84].

В работе [85] исследовано электрическое сопротивление образцов цементно-песчаного раствора (кубы с размером 15 см), полученных при соотношении цемент-песок равном 1:3 и $V/C = 0,45$. Образцы хранились в течение года при $T = 20^{\circ}C$ и влажности 100%, измерения проводили при частотах от 10 Гц до 10 МГц и температуре 10, 20, 31, 42, 52, 61, 70 и $80^{\circ}C$. В интервале температур 10- $50^{\circ}C$ электросопротивление соответствует закону Аррениуса. Выше $50^{\circ}C$ оно практически не зависит от температуры, что связывают с малой величиной ионной силы растворов. В работе [86] в диапазоне частот 30 Гц – 200 кГц исследовано электросопротивление на начальных стадиях твердения смеси, включающей портландцемент и полидисперсный кремнезём. Значение V/C составляло 0,24. Супрпластификатор оказывает замедляющее действие на процесс твердения.

В работах [87, 88] исследованы диэлектрические свойства цементного теста [87] и бетона [88]. Цементное тесто при $V/C = 0,4$ находилось в прямоугольной диэлектрической ячейке, в которую помещали электроды из нержавеющей стали площадью $12,56 \text{ см}^2$ с расстоянием между ними в 1,6 см [87]. Через ячейки пропускали электрический ток с частотой от 5 Гц до 13 МГц. В течение от 1 до 10 суток проводили измерение при $30^{\circ}C$ полного сопротивления и электрической ёмкости системы. Авторы работы [87] полагают, что диэлектрические свойства определяются, главным образом, перемещением ионов в капиллярах цементного камня, и их значения отражают распределение длины таких капилляров. Исследо-

вание образцов бетона, полученных с использованием рядового и высокощелочного портландцемента, содержащего в качестве заполнителя известняк, кварцит и активный кремнезём, показало следующее [88]. При измерении на частотах от 0,1 до 15 ГГц в течение 28 суток продолжительность твердения существенно влияет на диэлектрические характеристики бетона. Закономерного влияния таких факторов как В/Ц, воздухововлечение, вид цемента не установлено.

Диэлектрические свойства бетона зависят от вида заполнителя. Присутствие NaCl, вводимого в виде 6%-ного водного раствора, практически не влияет на диэлектрические свойства бетона. Таким образом, определение электрофизических свойств позволяет получать ценную информацию о процессе гидратационного твердения цемента и формирования структуры цементного камня. Вместе с тем, обычно проводимые измерения электропроводности фиксируют, в основном, свойства жидкой фазы, которая опосредованно связана со взаимодействием цемента с водой. Определение изменения таких диэлектрических свойств как диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери может позволить оценить непосредственно связывание воды вследствие существенного различия этих свойств у воды, исходного цемента и продуктов его гидратации.

Рассмотрим эти свойства подробнее.

1.5 Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери компонентов цементного камня и бетона

У строительных материалов диэлектрические свойства, как правило, не относятся к числу эксплуатационных. Исключение составляют, по-видимому, электроизоляционные бетоны, применяемые в электроэнергетическом строительстве. Вместе с тем, определение диэлектрических свойств концентрированных суспензий (цементного теста) может дать важную информацию о процессе взаимодействия вяжущего вещества с водой, так как при этом вода переходит из свободного состояния ($\epsilon = 80$) в адсорбированное и химически связанное. В конечном счёте,

вода входит в состав гидратных новообразований, имеющих существенно меньшее значение ϵ .

Рассмотрим диэлектрические свойства твёрдых веществ и воды: диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери.

1.5.1 Диэлектрическая проницаемость

Электрическая ёмкость конденсатора, содержащего диэлектрик, прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости материала. Абсолютная диэлектрическая проницаемость материала равна произведению:

$$\epsilon = \epsilon \epsilon_0, \quad (1.1)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость;

ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Диэлектрическая проницаемость связана с установлением в материале, помещённом в электрическом поле, состояния поляризации, которая вызывается смещением заряженных частиц (электронов, ионов, групп атомов) под действием электрического поля.

Различают несколько видов поляризации:

1. Электронно-деформационную (деформация и смещение электронных орбит).
2. Ионно-деформационную (смещение ионов).
3. Релаксационную (ионно-релаксационную, дипольно-релаксационную, электронно-релаксационную).
4. Миграционную, обнаруживаемую при низких частотах и обусловленную передвижением ионов на большие расстояния внутри диэлектрика.
5. Спонтанную (самопроизвольную), характерную для сегнетоэлектриков.
6. Поляризацию при резонансе (она обнаруживается при частотах, близких к частоте собственных колебаний частиц веществ) [89-91].

Диэлектрическая проницаемость материалов, которые не являются сегнетоэлектриками, не зависит от напряжённости электрического поля. Деформационная поляризация (электронная и ионная) всегда проявляется в диэлектриках. Она не зависит от частоты при всех практически используемых в технике частотах (до 10^{10} Гц). Релаксационная, миграционная поляризация и поляризация при резонансе зависят от частоты.

Продукты гидратации цементов содержат полярные молекулы воды. Для кристаллов, решётка которых включает полярные молекулы или радикалы, возможны следующие случаи поляризации в электрическом поле [89]:

1. При переходе от жидкого состояния к твёрдому диэлектрическая проницаемость резко снижается. Это объясняется сильными связями полярных молекул в кристаллической решётке, вследствие чего они лишены возможности вращения. Примерами таких веществ являются нитробензол, нитрометан, анилин.

2. Диэлектрическая проницаемость вещества в твёрдом состоянии примерно равна ϵ в жидком состоянии.

3. Диэлектрическая проницаемость вещества в твёрдом состоянии вблизи точки плавления мало отличается от ϵ в жидком состоянии. Вместе с тем, когда достигается определённая температура, более низкая, чем температура плавления, значение ϵ резко уменьшается. К числу таких веществ относится HCl. По видимому, это наблюдается и в случае воды. Так около 0° C для льда $\epsilon = 80-81$, то есть практически равна ϵ воды [89]. Однако для льда при -12° C значение $\epsilon = 4,15$ при частоте 10^6 Гц [90].

4. При переходе от жидкого состояния к твёрдому ϵ уменьшается. При дальнейшем понижении температуры это снижение продолжается до момента, когда дипольная ориентация молекул становится невозможной. К числу таких веществ относятся сероводород, метиловый спирт, и др.

Диэлектрическая проницаемость смеси двух компонентов с близкими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ_1 , ϵ_2) может быть подсчитана по формуле [89]:

$$\ln \varepsilon = \varnothing_1 \ln \varepsilon_1 + \varnothing_2 \ln \varepsilon_2, \quad (1.2)$$

где $\varnothing_1, \varnothing_2$ – объёмные концентрации компонентов.

1.5.2 Диэлектрические потери

Диэлектрические потери (т.е. электрическая энергия, рассеиваемая в диэлектрике и вызывающая его нагрев) могут быть рассчитаны по формуле

$$P = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta, \quad (1.3)$$

где C – ёмкость диэлектрика;

U – напряжённость приложенного поля;

ω – круговая частота;

δ – угол диэлектрических потерь.

Диэлектрические потери могут быть обусловлены процессами, сопровождающими поляризацию диэлектрика, сквозной электропроводностью и неоднородностью структуры материала. При этом потери сквозной электропроводности часто малы. Диэлектрические потери, связанные с наличием закрытой пористости, проявляются лишь при высоких напряжённостях поля. Диэлектрические потери, обусловленные релаксационной поляризацией, имеют максимум, когда время релаксации частиц близко к периоду электрического поля. Этот максимум с повышением температуры сдвигается в область более высоких частот. Поляризация, обусловленная смещением электронов и ионов, не приводит к значительным диэлектрическим потерям. Во многих случаях время установления поляризации значительно меньше периода используемых колебаний. Резонансные потери начинают проявляться при частотах 10^9 Гц и более, когда частота внешнего электромагнитного поля приближается к собственным частотам колебаний заряженных частиц вещества.

Рассмотрим зависимость диэлектрических потерь от состава твёрдых тел.

1.5.2.1 Диэлектрические потери в монокристаллах

В работах [92-94] исследованы диэлектрические потери в монокристаллах LiF, NaCl, RCl, NaBr, CsBr, RbCl, в твёрдых растворах систем NaCl – NaBr, KCl – KBr, KCl – RbCl, кристаллах NaCl с примесями CaCl₂ и кристаллах KCl с примесями CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂ различных концентраций (от 0,03 до 0,99 % мол). При этом показано, что в исследованных монокристаллах tgδ тем выше, чем больше постоянная кристаллической решётки, молярная масса соединения [92-95]. В случае твёрдых растворов tgδ имеет максимум в области примерно равных концентраций обоих компонентов. Этот максимум уменьшается при увеличении частоты электрического поля. При гидратации вяжущих веществ происходит переход от безводных форм к гидратным соединениям. В этом случае большое значение приобретают особенности механизма диэлектрических потерь, так как кристаллогидраты содержат полярные молекулы воды или гидроксильные группы OH).

Рассмотрим особенности диэлектрических потерь в кристаллах с полярными молекулами.

1.5.2.2 Диэлектрические потери в кристаллах, содержащих полярные молекулы

На основе анализа свойств слюды, гипса, талька, сульфата меди CuSO₄·5H₂O можно отметить следующее [92, 96-101]. Диэлектрическая проницаемость кристаллов, содержащих полярные молекулы воды, незначительно изменяется в зависимости от частоты и температуры. Более информативной характеристикой является угол диэлектрических потерь. Его изменения существенны, если потери проводимости не являются доминирующими. Это достигается при проведении измерений на высоких частотах (10⁵-10⁷ Гц).

Ориентационная поляризация кристаллов, содержащих полярные молекулы воды, обусловлена вращением диполей, которое проявляется и в том случае, когда эти молекулы входят в состав кристаллической решётки [99]. При этом при определённых температурах и частотах могут проявляться максимумы $\text{tg}\delta$. Их количество и положение обусловлено энергией активации слабосвязанных диполей. Величина энергии активации составляет в случае гипса для двух максимумов соответственно 3,54 и 9,7 кДж/моль [99], для сульфата меди 11,04 кДж/моль [97], диэлектрическая проницаемость таких кристаллов достаточно велика. Так, в интервале частот от 10^5 до 10^7 Гц она составляет у талька 18, у кристаллического гипса 26, у прокалённого гипса 20 [99]. Наряду с кристаллическими фазами портландцементный клинкер содержит значительно количество (5-15% мас.) стеклофазы [102-103]. Она содержит оксиды CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , K_2O , Na_2O .

Рассмотрим особенности диэлектрических свойств стекла.

1.5.2.3 Зависимость диэлектрических свойств стекол от их состава

Эта зависимость изучена достаточно подробно. Можно указать ряд обобщающих работ, таких как [104-114], а также большое количество публикаций в периодической печати. Проявляется ряд особенностей влияния состава стекла на его диэлектрические свойства. Чистые силикатные и боратные стёкла обладают малой электрической проводимостью. В щелочных стёклах переносчиками зарядов являются ионы Me^+ . При введении второго щелочного оксида электропроводность стекол и диэлектрические потери уменьшаются (двущелочной эффект). Влияние состава стекол на диэлектрические потери сильнее проявляется при более высокой температуре и низкой частоте переменного электрического поля. Алпен А. А. [105] по влиянию на уменьшение диэлектрических потерь натриевосиликатных стекол при замене катионов малого радиуса на ионы большего размера располагает катионы Me^{2+} в следующий ряд: $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

Рассмотрим далее диэлектрические свойства воды.

1.5.2.4 Диэлектрические свойства воды

Вода является важнейшим компонентом бетонных смесей, непосредственно участвующим в процессе гидратационного твердения цемента. В молекуле воды атомы водорода и кислорода расположены в вершинах равнобедренного треугольника. Длина связи О-Н составляет 0,0957 нм, валентный угол равен 104,5°. Дипольный момент молекулы воды составляет $6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл/м, её поляризуемость равна $1,45 \cdot 10^{-3}$ н/м³, энергия ионизации 12,6 эВ, сродство к протону 7,1 эВ.

Диэлектрические свойства воды подробно изучены [89, 90].

В таблице 1.1 приведены значения диэлектрической проницаемости воды и льда, а в таблице 1.2 – диэлектрические потери в широком интервале частот и температур.

Таблица 1.1– Диэлектрическая проницаемость воды и льда [90]

Вещество	Т, °С	Частота, Гц										
		10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	3 · 10 ⁸	3 · 10 ⁹	10 ¹⁰	25
Вода	1,5	–	–	–	87	87	87	87	86,5	80,5	38	15
	5	–	–	–	–	85,5	–	–	85,2	80,2	41	17,5
	25	–	–	–	78,2	78,2	78,2	78	77,5	76,7	55	34
	45	–	–	–	–	71,5	–	–	71,0	70,7	59	46
	65	–	–	–	–	64,8	–	–	64,5	64,0	59	50,5
	85	–	–	–	58	58	58	58	57	56,5	54	–
Лед (из обычной воды)	-12	–	–	–	4,8	4,15	3,7	–	–	3,2	3,17	–

Из приведенных данных следует, что одной из наиболее приемлемых частот для определения диэлектрических свойств воды является 1 МГц.

Таблица 1.2 – Диэлектрические потери воды и льда ($\text{tg}\delta \cdot 10^4$) [90]

Вещество	Т, °С	Частота, Гц										
		10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^9$	10^{10}	2,5
Вода	1,5	–	–	–	1900	190	20	70	320	3100	10300	4250
	5	–	–	–	–	220	–	–	273	2750	95100	3950
	25	–	–	–	4000	400	46	50	160	1570	5400	2650
	45	–	–	–	–	590	–	–	105	1060	4000	2750
	65	–	–	–	–	865	–	–	84	765	3200	1250
	85	–	–	–	12400	1240	125	30	73	547	2600	–
Лед (из обычной воды)	-12	–	–	–	8000	1200	180	–	–	9	7	–
	-20	–	4920	3420	1400	215	40	–	12	2,9	4,2	

1.5.3 Связь диэлектрических свойств с энергетическими характеристиками веществ

В работе [94] систематизация свойств ионных кристаллов проведена на основе энергии кристаллических решёток. Она является величиной, общей для кристаллов как сплошной среды. Энергия решётки прямо пропорциональна зарядам составляющих её ионов, обратно пропорциональна расстоянию между ними, определяется химическим составом вещества и особенностями его строения. При увеличении энергии кристаллической решётки бинарных соединений уменьшается их электропроводность, диэлектрические потери, электронная составляющая диэлектрической проницаемости, поляризация диэлектрика. В то же время увеличиваются такие свойства кристаллов как механическая прочность, модуль упругости, твёрдость, поверхностная энергия, теплота диссоциации, сублимации, плавления, электрическая прочность (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Свойства ионных кристаллов в зависимости от энергии кристаллической решётки [94]

С увеличением энергии решётки бинарных соединений	
увеличиваются:	уменьшаются:
температура плавления, кипения; твёрдость, модули деформаций; поверхностная энергия; механическая прочность; теплоты диссоциации, сублимации, гидратации, растворения, плавления, образования, испарения, теплопроводность; число ионов в единице объёма; электрическая прочность при электрическом и тепловом пробое; характеристическая температура; энергия активации; энергия формирования разряда; скорость распространения разряда.	электропроводность; диэлектрические потери; коэффициент теплового расширения; гигроскопичность; поляризация; электронная составляющая диэлектрической проницаемости; теплоёмкость; коэффициент преломления света; коэффициент поглощения рентгеновских лучей и видимого света; длина волны собственных колебаний ионов решётки; энтропия; растворимость; время запаздывания разряда; длительность завершающей стадии пробоя.

На примере щёлочно-галогенидных соединений установлена зависимость диэлектрических потерь и электрической прочности от энергии кристаллической решётки (рисунок 1.1), её постоянной (рисунок 1.2) и температуры плавления соединений (рисунок 1.3).

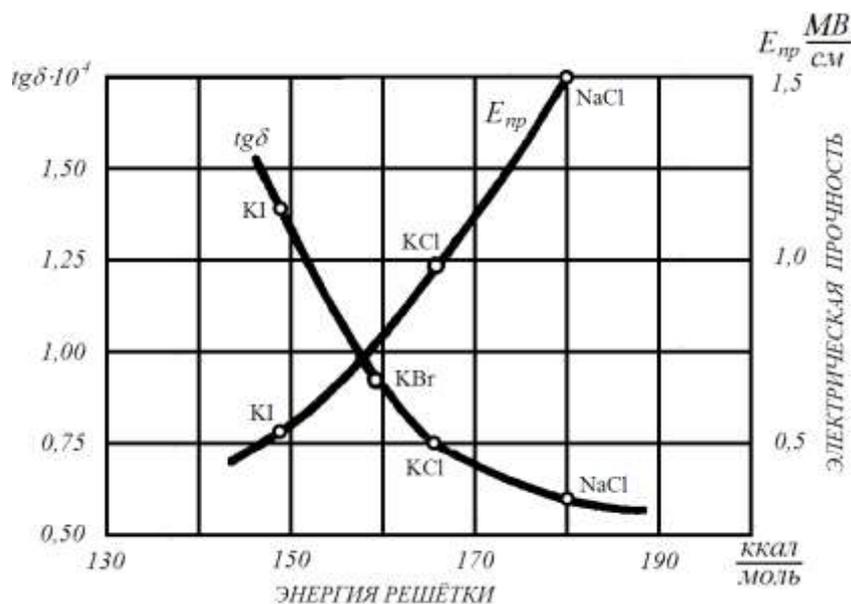


Рисунок 1.1 – Зависимость электрической прочности и тангенса угла диэлектрических потерь от энергии решётки ионных кристаллических соединений [94]

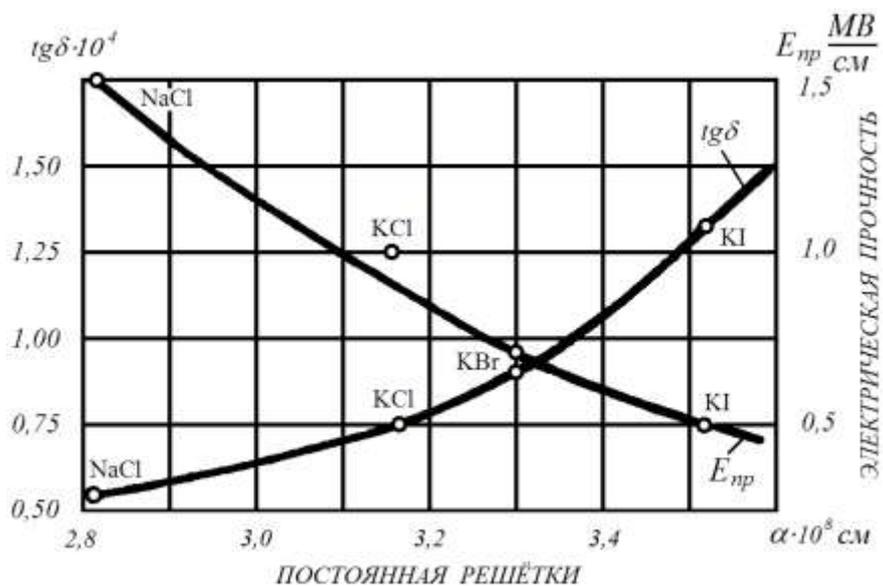


Рисунок 1.2 – Зависимость электрической прочности и тангенса угла диэлектрических потерь от постоянной кристаллической решётки [94]

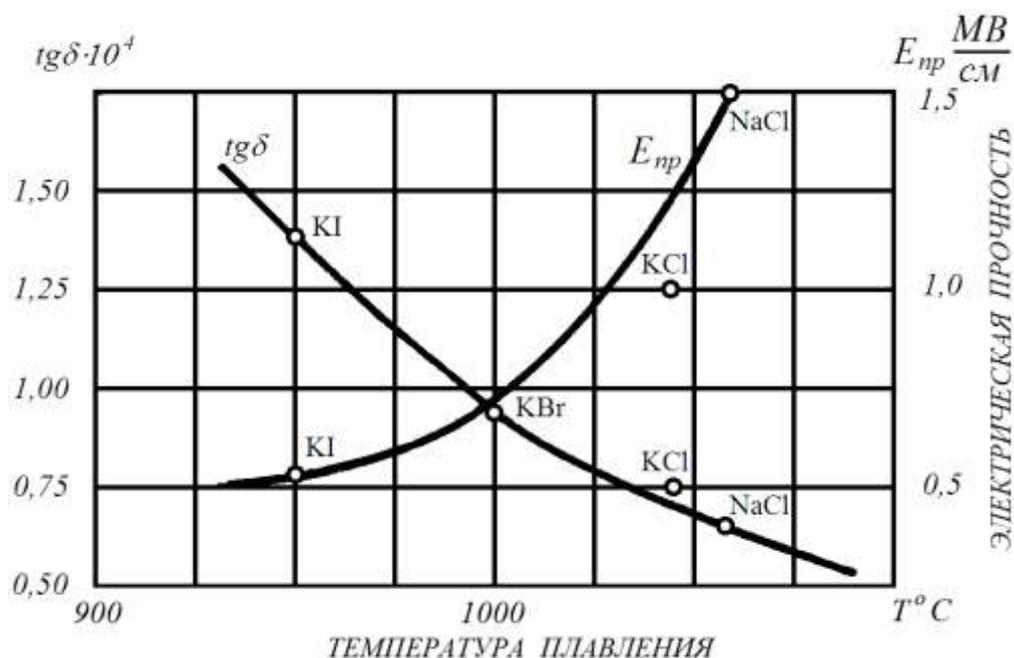


Рисунок 1.3 – Зависимость электрической прочности и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры плавления щелочно-галогидных соединений [94]

На основе этого можно предполагать существование взаимосвязи механической прочности искусственного камня, образующегося при гидратации вяжущих веществ, и величины диэлектрических потерь, что позволяет использовать значение $\text{tg}\delta$ для исследования процесса упрочнения и достигаемой конечной прочности продуктов гидратации вяжущих веществ.

1.6 Заключение, постановка цели и задач исследования

На основании анализируемой информации об особенностях процессов взаимодействия цемента с водой и формирования структуры и прочностных свойств цементного камня можно сделать следующее заключение:

1. Несмотря на многочисленные исследования, выполненные отечественными и зарубежными учёными, в области цементного материаловедения, многие экспериментальные факты не нашли должного объяснения из-за сложности протекающих физико-химических процессов в системе «цемент-вода»;

2. Накоплен большой экспериментальный материал по влиянию различных факторов (введение разных видов добавок, внешнее, механическое, электрофизическое воздействие) на процессы гидратации и формирования структуры искусственного камня, при этом оценка степени влияния преимущественно осуществляется по технологическим и техническим показателям (начало и конец схватывания, плотность цементного теста, прочность и др.);

3. Имеются отдельные публикации по применению электрофизического параметра – электросопротивления при исследовании процессов взаимодействия в системе цемент-вода с установлением зависимости между электросопротивлением и прочностью цементного камня;

4. Принимая во внимание высокую чувствительность электрофизических показателей (электросопротивления, диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости) электроизоляционной системы «цемент-вода», эти показатели, в первую очередь диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость, измеренные в непрерывном временном диапазоне после замешивания цемента с водой, могут дать важную информацию как о происходящих процессах в системе цемент-вода с добавками, без добавок, так о структурном состоянии цементного камня, что позволит научно-обоснованно усовершенствовать составы и технологии получения строительных материалов на основе цемента с повышенным уровнем прочностных свойств.

На основе анализа литературных данных определены цель и задачи исследования

Цель 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. Определение 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 определения возраста тяжёлого бетона методом высокочастотной диэлькометрии.

Глава 2 ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристики исследованных материалов

В качестве основного исследованного материала в работе использован широко применяемый в строительстве портландцемент. В виде добавок к нему исследованы дисперсные материалы (волластонит, диабаз, известняк, электролит – сульфат алюминия, суперпластификатор С-3).

При исследовании диэлектрических свойств концентрированных суспензий затворение проводилось как полярной жидкостью (водой), так и неполярной (керосином).

2.1.1 Цемент

В данной работе, в основном, исследован портландцемент производства АО «Искитимцемент» (Новосибирская область) марки ПЦ 400 Д 20. Его минералогический состав, % мас.: C_3S 50–55, C_2S 18–22, C_3A – 7-11, C_4AF 12–15. Удельная поверхность 320 м²/кг, химический состав цемента, % мас: SiO_2 – 20,7; Al_2O_3 – 6,9; Fe_2O_3 – 4,6; CaO – 65,4; MgO – 1,3; SO_3 – 0,4; п.п.п. – 0,5.

В ряде опытов использован цемент марки ПЦ 500 Д 0 того же изготовителя. Его минералогический состав, % мас: C_3S – 60-65; C_2S – 16-20; C_3A – 8-13; C_4AF – 10-13. Удельная поверхность 410 м²/г. Химический состав цемента, % мас: SiO_2 – 19,1; Al_2O_3 – 6,3; Fe_2O_3 – 4,4; CaO – 68,2; MgO – 1,2; SO_3 – 0,4, п.п.п. – 0,5.

2.1.2 Волластонит

Волластонит в работе использован как добавка, способствующая повышению механической прочности цементного камня [33], а также как силикат каль-

ция, практически не взаимодействующий с водой (в отличие от портландцемента) при определении диэлектрических свойств концентрированных суспензий, в которых дисперсионной средой является полярная (вода) и неполярная (керосин) жидкости.

Волластонит является метасиликатом кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Теоретическое содержание оксидов в нём составляет, % мас.: CaO - 48; SiO_2 - 52. Природный волластонит содержит до 9% мас. FeO, а также примеси Na_2O , MgO и Al_2O_3 . Плотность волластонита составляет 2,87-3,09 г/см³. Твёрдость его по шкале Мооса равна 4,5-5.

Для рассматриваемых в данной работе целей важны диэлектрические характеристики волластонита. Они изучены для волластонитовой керамики, основу которой составляет данное соединение. Диэлектрическая проницаемость такой керамики равна 6,5-7, $\text{tg } \delta$ при частоте 1 МГц и температуре 20⁰ С равен $(3 \div 4) \cdot 10^{-4}$ [117].

В данной работе использован волластонит (Алтайский край). Его химический состав приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав волластонита

Оксиды	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	п.п.п.
Содержание мас., %	53,4	34,7	0,2	3,1	2,3	6,2

Перед введением волластонита в качестве добавки он предварительно измельчался. Для определения дисперсности волластонита и других минеральных добавок использовали лазерный гранулометр типа PRO-700 фирмы Seishin Enterprise Co LTD, Токио. При этом определение размеров частиц производилось по 16 интервалам значений в диапазоне 1 – 192 мкм. Средний размер зёрен волластонита, определённый методом лазерной гранулометрии, составил 50 мкм (рисунок 2.1, таблица 2.2).

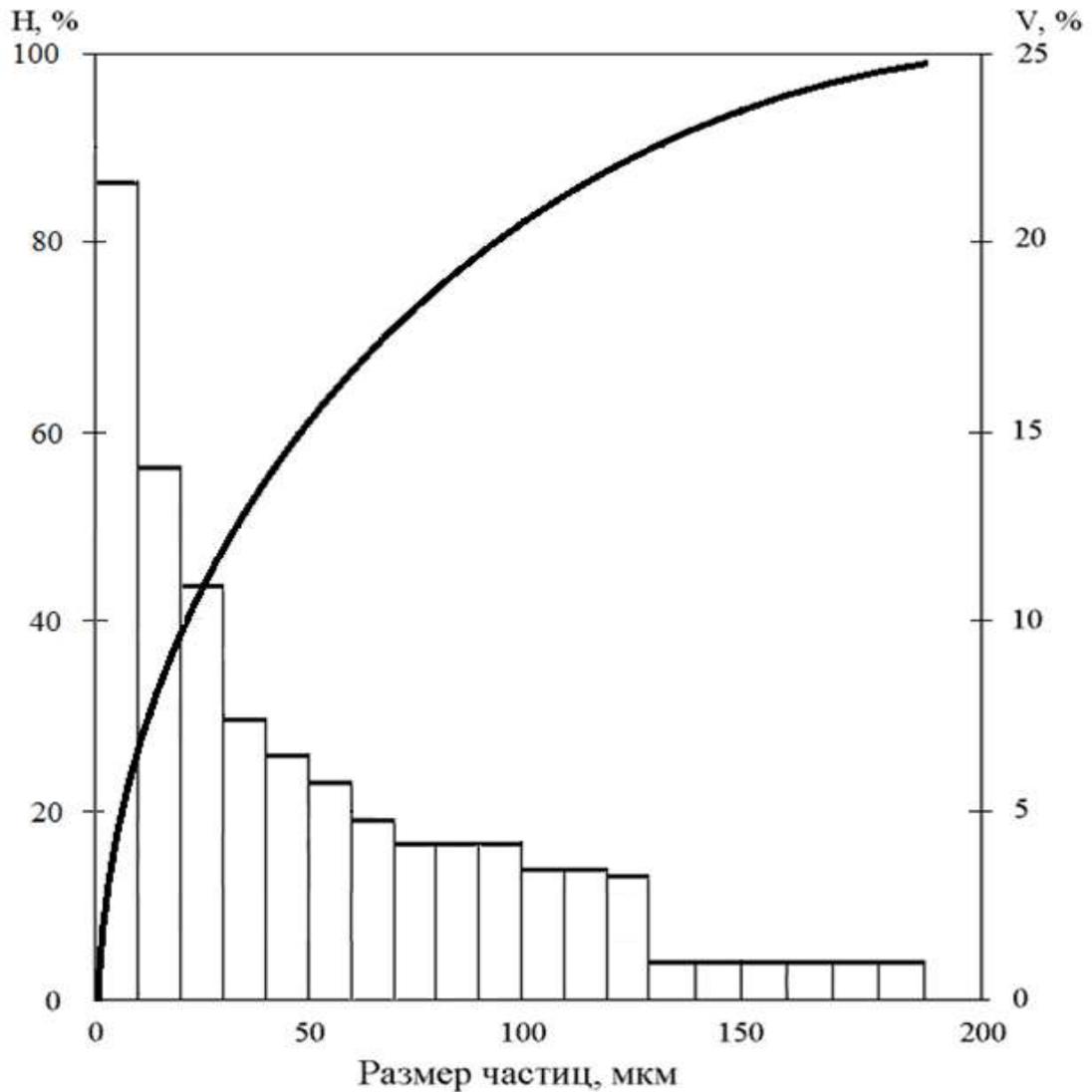


Рисунок 2.1 – Распределение размеров частиц волластонита по результатам лазерного гранулометрического анализа

Таблица 2.2 – Результаты лазерного гранулометрического анализа волластонита

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, H, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, P, %
1	2	3	4	5
1,0	3,0	3,0	43,2	82,6
1,5	4,3	1,3	50,7	88,7

Окончание таблицы 2.2

1	2	3	4	5
2,00	6,2	1,9	58,6	92,5
3,0	9,6	3,4	63,4	96,3
4,0	12,1	2,5	73,5	97,9
6,0	15,3	3,2	78,1	98,6
8,0	18,6	3,3	81,5	99,0
12,0	24,7	6,1	85,9	99,5
16,0	31,2	6,5	89,3	99,7
24,0	40,0	8,8	92,4	99,8
32,0	48,7	8,7	94,7	99,9
48,0	59,5	10,8	96,6	100,0
64,0	68,4	8,9	97,8	100,0
96,0	81,9	13,5	99,0	100,0
128,0	93,1	11,2	99,7	100,0
192,0	100,0	6,9	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	33,9	-	1,5	0,6

2.1.3 Диабаз

В качестве минеральной добавки исследован дисперсный диабаз, получаемый в виде попутного продукта (отхода) при дроблении горных пород на щебень.

Диабаз – интрузивная мелкозернистая порода, состоящая из плагиоклаза и пироксена с большим содержанием в их составе железомagneзиальных силикатов. Насыпная плотность диабазового порошка 500 кг/м³, остаток на сите № 008 составляет около 1%. Диабаз отличается высокой твёрдостью, прочностью при сжатии (300-400 МПа), что связано с большим содержанием в его составе железомagneзиальных силикатов.

Мука диабазовая производства ОАО «Тогучинский диабазовый карьер» (Новосибирская область), использованная в данной работе, соответствует требованиям ТУ 5716-001-41357914-2009 и является сертифицированным продуктом.

Вещественный состав исследованного диабаза, % мас: плагиоклаз альбитизированный 57-68, авгит 20-25, актинолит 4-14, хлорит (гидрохлорит) 6-8, эпидот 5-6, серицит 14, сфен 1, магнетит 1, гидроксид железа – менее 1. Химический состав исследованного диабаза следующий, % мас: SiO_2 – 47,4; Al_2O_3 – 16,7; Na_2O – 3,1; FeO – 9,0; Fe_2O_3 – 7,8; CaO – 3,9; MgO – 7,8; H_2O – 0,3; TiO_2 – 0,2. Средний размер зёрен диабаза, определённый методом лазерной гранулометрии, составляет 11,4 мкм (таблица 2.3, рисунок 2.2), удельная поверхность 540 $\text{кг}/\text{м}^2$.

Таблица 2.3 – Результаты лазерного гранулометрического анализа диабаза

Верхняя граница интервала, мкм	Объёмная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объёмная доля частиц данной фракции, Н, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, Р, %
1,0	5,1	5,1	3,70	77,7
1,5	7,8	2,7	46,0	84,3
2,0	12,1	4,3	55,1	89,6
3,0	20,0	7,9	66,9	94,5
4,0	27,3	7,3	74,6	96,7
6,0	37,4	10,1	82,1	98,3
8,0	47,5	10,1	87,5	99,1
12,0	61,6	14,1	92,7	99,6
16,0	72,0	10,4	95,5	99,8
24,0	88,5	16,5	98,6	99,9
32,0	97,8	9,3	99,8	100,0
48,0	100,0	2,2	100,0	100,0
64,0	100,0	0,0	100,0	100,0
96,0	100,0	0,0	100,0	100,0
128,0	100,0	0,0	100,0	100,0
192,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	8,7	–	1,7	0,6

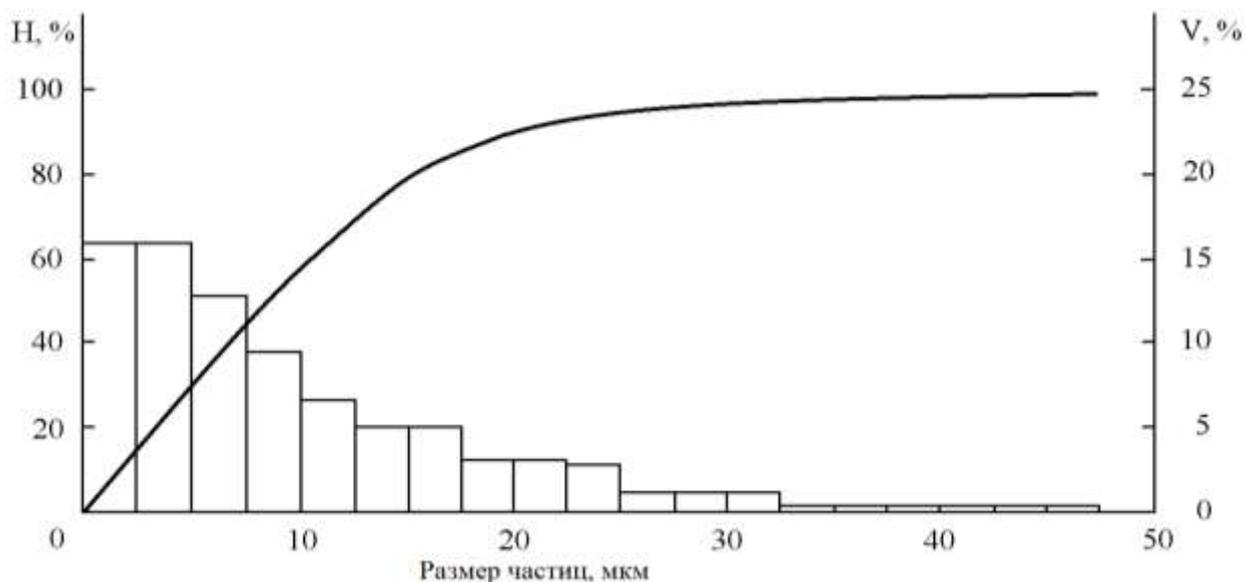


Рисунок 2.2 – Распределение размеров частиц диабазового порошка по результатам лазерного гранулометрического анализа

2.1.4 Известняк

В работе использован порошок известняка, полученного от ОАО «ИскитимИзвесть» (Новосибирская область). Химический состав материала, % мас.: CaO - 54,7; SiO₂ - 0,5; MgO - 0,5; Al₂O₃ - 0,2; Fe₂O₃ - 0,1; потери при прокаливании - 40,4. Гранулометрический состав порошка известняка приведён на рисунке 2.3 и в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты лазерного гранулометрического анализа известняка

Верхняя граница интервала, мкм	Объёмная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объёмная доля частиц данной фракции, H, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, P, %
1	2	3	4	5
1,0	6,9	6,9	47,7	84,9
1,5	9,2	2,3	54,1	89,5
2,0	11,9	2,7	59,4	92,2
3,0	18,7	6,8	68,8	95,5

Окончание таблицы 2.4

1	2	3	4	5
4,0	25,2	6,5	75,2	97,2
6,0	36,0	10,8	82,7	98,5
8,0	47,1	11,1	88,2	99,2
12,0	64,5	17,4	94,2	99,7
16,0	69,9	5,4	95,5	99,8
24,0	90,1	20,2	99,0	99,9

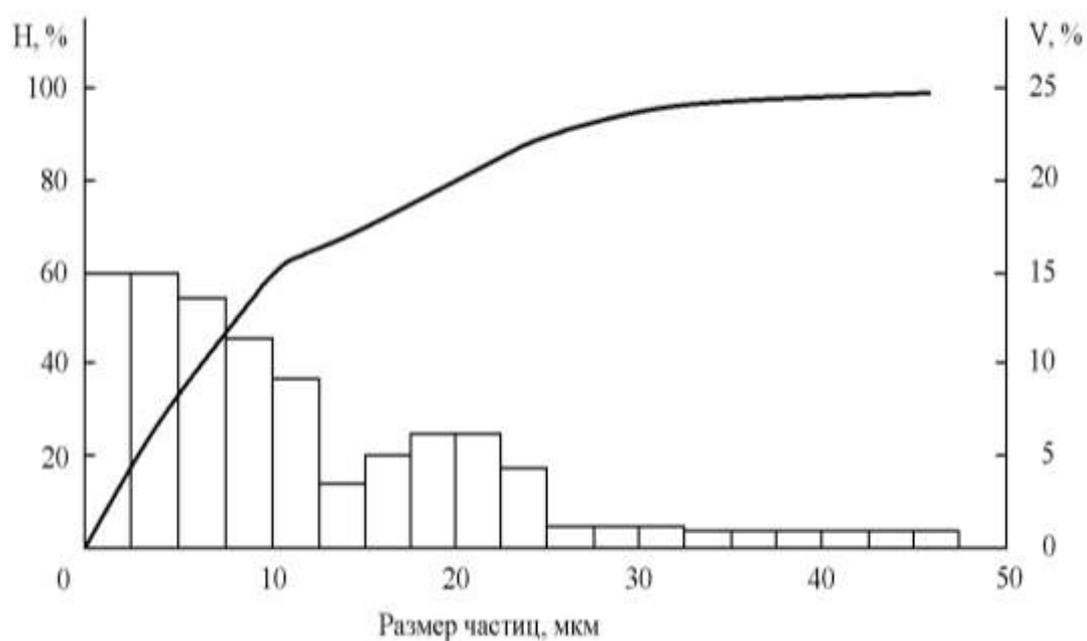


Рисунок 2.3 – Распределение размеров частиц известняка по результатам лазерного гранулометрического анализа

Удельная поверхность порошка известняка составляла $641 \text{ м}^2/\text{кг}$. средний объёмный размер частиц $8,4 \text{ мкм}$. Таким образом, этот материал был значительно более мелкодисперсным, чем волластонит и диопсид.

2.1.5 Другие добавки

Для оценки взаимодействия с цементом и определения оптимального количества добавки в работе использовалось введение электролита - сульфата алюминия и суперпластификатора С-3 в различных долях.

2.1.6 Вода

Вода является важнейшим компонентом бетонных смесей, непосредственно участвующим в процессе гидратационного твердения цемента. Для затворения использована водопроводная вода по ГОСТ 23732-79, как это принято в технологии цементных материалов.

2.1.7 Керосин

Керосин представляет собой смесь углеводородов, с температурой кипения в пределах 110-320⁰ С. Преимущественно это соединения C₉-C₁₆. Плотность керосина 0,78 г/см³. Керосин, как смесь углеводородов, является неполярной жидкостью. Диэлектрическая проницаемость керосина равна 2,0-2,2. В работе использован керосин по ГОСТ 10227-86 с изменениями I-III, I-IV, сорт высший, марки ТС-1. Производитель – ОАО «Сибнефть», Омский НПЗ.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение нормальной плотности цемента и механической прочности цементного камня

Определение нормальной плотности цементного теста и водотвёрдого отношения проведено по ГОСТ 310-76*. Прочность при сжатии цементного камня определена на образцах с размерами 20x20x20 мм.

2.2.2 Определение дисперсности материалов

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.

2.2.3 Исследование структуры цементного камня

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-700. Трубка с медным анодом, схема Брегга-Брентона.

Дифференциально-термический анализ проведён на приборе Netzsch TG 209 F1. Тигель стандартный корундовый. Скорость нагрева 10 К/мин.

2.3 Разработка методики высокочастотного диэлькометрического анализа процесса гидратационного твердения портландцемента

2.3.1 Возможности применения диэлькометрии при исследовании процессов гидратации цементного камня

Диэлькометрия (или диэлектрометрия) – метод исследования структуры и свойств веществ путём определения их диэлектрических свойств - диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ [115,116]. При изменении состава диэлектрика или строения его молекул изменяются его диэлектрические свойства. Это позволяет определять чистоту веществ, влажность воздуха и газов, исследовать протекание химических процессов, таких как хлорирование, сульфирование, окисление органических соединений. Об окончании химического процесса свидетельствует достижение значения ϵ , соответствующего получаемому компоненту. Диэлькометрию используют для исследования строения молекул органических соединений, так как значения диэлектрической проницаемости орто-, мета- и пара- производных, а также цис- и транс- изомеров различаются. Успешно используется диэлькометрия в тех случаях, когда одним из компонентов, участвующих во взаимодействии, является вода. Её значение ϵ высоко (около 80). Оно значительно превышает величину ϵ многих жидких и твёрдых веществ.

Диэлькометрия составляет основу высокочастотного химического анализа [115,116]. При этом используются ёмкостные (C) и индуктивные (L) измерительные ячейки.

Ёмкостная ячейка представляет собой сосуд (обычно цилиндрическую трубку), изготовленный из диэлектрического материала – стекла, пластмассы, фарфора, который заполняют исследуемым материалом. На внешней поверхности сосуда находятся металлические обкладки, являющиеся электродами. Они присоединяются к высокочастотному измерительному прибору. Обкладки имеют форму колец, полуцилиндров. Преимуществами такого метода является отсутствие гальванического контакта между наружными обкладками и исследуемым составом, помещённым в измерительную ячейку, а также безинерционность и надёжность измерительных высокочастотных устройств. Такие измерения показывают, что при концентрации растворов электролитов более 0,001-0,1 М их диэлектрическая проницаемость может превышать значение ϵ чистой воды.

Диэлькометрия является перспективным методом исследования физико-химических процессов, таких как кинетика реакций в растворах, полиморфные и фазовые превращения в растворах и расплавах. Она может быть использована для определения функциональных групп в соединениях и т.д.

При изучении гидратационного твердения вяжущих веществ определение диэлектрических свойств систем позволяет получить важную информацию о химическом связывании воды и формировании структуры искусственного камня.

2.3.2 Разработка метода контроля диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий, цементного камня и бетона

Как отмечено в главе 1, диэлькометрия (или диэлектрометрия) – метод исследования структуры и свойств материалов по значениям их физико-химических свойств – диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. При высокочастотном диэлькометрическом анализе используются ем-

костные измерительные ячейки и измерители добротности. При этом экспериментально определяют электрическую емкость и добротность измерительной ячейки. Добротность (Q) характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери исследуемого материала.

В данной работе диэлькометрию использовали для исследования процесса взаимодействия портландцемента с водой. Диэлектрические свойства воды изучены подробно [90]. У цементных материалов диэлектрические свойства, как правило, не относят к числу эксплуатационных. Они мало исследованы как у исходного, так и у гидратированного портландцемента. Об их уровне можно судить по аналогии с другими силикатами и гидросиликатами, например, волластонитом, форстеритом, слюдой, тальком и т.д. [90, 117]. При взаимодействии с портландцементом вода переходит в связанное состояние в составе гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. По уровню диэлектрических свойств можно исследовать изменение состояния воды при гидратации цемента и формировании структуры искусственного камня.

2.3.3 Выбор оптимальной конструкции измерительной ячейки

Определение диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий (цементного теста) и цементного камня проведено на измерителе добротности Tesla BM-560.

В частотном диапазоне от 10^6 до 10^8 Гц информативные результаты при исследовании кристаллических веществ, содержащих полярные молекулы воды (гипс, тальк), соответствуют частотам 10^6 - 10^7 Гц [99]. В данной работе исследования проведены на частотах 1,3-1,7 МГц при температуре 20^0 С.

При измерениях на данном приборе определяется добротность колебательного контура с незаполненной измерительной ячейкой Q_1 и его ёмкость C_1 , а также добротность Q_2 и ёмкость C_2 контура с ячейкой, заполненной исследуемым материалом. Разность значений добротности $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ характеризует диэлек-

трические потери в исследуемом материале. Расчёт тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) производится по формуле [89]:

$$\text{tg}\delta = \frac{C_1}{Q_1} \frac{\Delta Q}{Q_2 \Delta C}. \quad (2.1)$$

Расчёт диэлектрической проницаемости ε по величине электрической ёмкости C в простейшем случае (плоский конденсатор), производится по соотношению [89, 90]:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{l}, \quad (2.2)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная.

Концентрированные цементные суспензии обладают большой сквозной электрической проводимостью, что делает невозможным их исследование на измерителях добротности. Для исключения сквозной проводимости необходимо цементную суспензию помещать в ячейку из диэлектрического материала [116].

Строго говоря, измерительная ячейка с исследуемым материалом представляет собой последовательно соединённые конденсаторы, ёмкость которых соответственно равна C_1 ; C_2 и C_3 и т.д. Поэтому для значения её ёмкости справедлива формула:

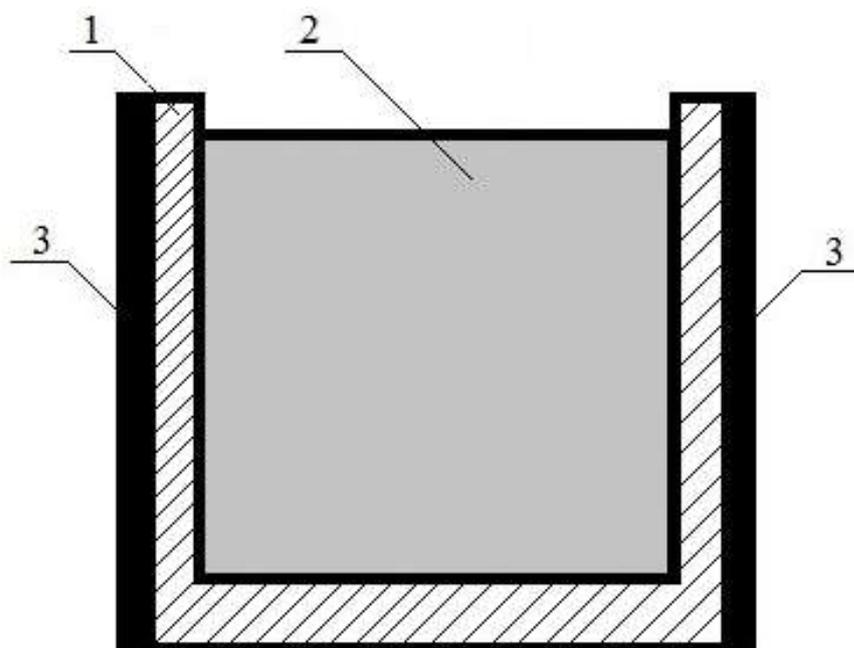
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots \quad (2.3)$$

Однако при использовании данной методики измерений вопрос упрощается. При вычитании значений, соответствующих ячейкам с испытуемым материалом, величин, относящихся к пустой ячейке, получим значения добротности и ёмкости, соответствующие испытуемому материалу.

Вместе с тем прямой расчёт значений диэлектрической проницаемости неочевиден, так как на границе сильно полярной среды (воды, цементного теста) и стенок ячейки возможно установление дополнительной поляризации, не учтённой в формуле (2.3).

В данной работе исследованы 3 вида ёмкостных измерительных ячеек.

Пластмассовая измерительная ячейка. Она представляет собой прямоугольную ячейку размером 40х40х60мм. Толщина стенок составляет 0,5мм. Электроды изготавливались из алюминиевой фольги, которая плотно прикреплялась к боковым стенкам ячейки с помощью тонкого слоя вазелина (рисунок 2.4).



- 1 – пластмассовая ячейка;
- 2 – исследуемый материал;
- 3 – электроды

Рисунок 2.4 – Пластмассовая измерительная ячейка

Исследованы диэлектрические свойства концентрированной цементной суспензии. В этом и последующих опытах консистенция суспензии соответствовала принятому в строительном материаловедении понятию «нормальная густота», погрешность измерений добротности и ёмкости составляла 1,5 и 0,9% соответственно. В данной серии опытов водотвёрдое отношение (В/Т) составляло 0,33.

Результаты измерений добротности и электрической ёмкости измерительной ячейки, содержащей исследуемое цементное тесто, в процессе гидратации от 0,5 до 7 часов приведены в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5 – Результаты измерения ёмкости измерительной пластмассовой ячейки (ΔC , пФ) с цементным тестом ($V/C = 0,33$), частота 1,5 МГц, температура 20 °С

Время твёрд, час	Партия 1				Партия 2				Общее среднее
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Сред.	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Сред.	
0,5	48,8	32,3	28,7	36,6	34,3	36,7	47,8	39,6	38,1
1	47,9	31,5	45,9	41,8	33,8	36,5	47,3	39,2	40,5
1,5	48,1	30,1	45,8	41,3	34,1	36,8	47,5	38,6	39,9
2	48,3	32,1	45,5	42	30,8	34	44,5	36,4	39,2
2,5	48,9	31,1	45,5	28,5	30,9	34,4	44,3	36,5	32,5
3	48,8	31,4	46	42,1	30	8,8	45,5	28,1	35,1
3,5	48,1	30,1	27,3	35,2	30,3	34,4	44,9	36,5	35,9
4	48,2	31,3	27,9	35,8	30,4	34,6	44,7	36,6	36,2
4,5	39,2	10,5	10,7	20,1	33,6	9,1	12,9	18,5	19,3
5	43	16,7	11	23,6	5,5	34,7	12,9	17,7	20,7
5,5	40,3	11,5	11,5	21,1	30,7	39,5	44,5	36,6	28,8
6	46,2	11,5	11,7	21,2	30,7	34,5	44,4	36,5	28,9
6,5	49,9	11,5	16,2	25,7	30,3	34,7	44,2	36,4	31,1
7	41,6	11,4	12,2	18,4	30,3	34,7	44,5	36,5	27,4

Таблица 2.6 – Результаты измерения добротности измерительной пластмассовой ячейки (ΔQ) с цементным тестом ($V/C = 0,33$), частота 1,5 МГц, температура 20 °С

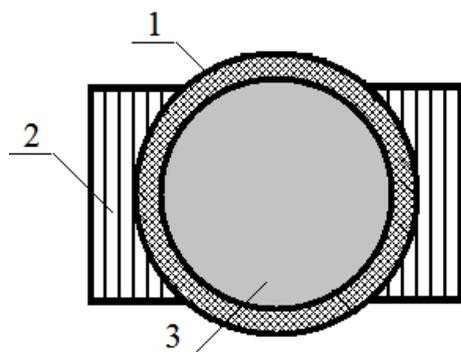
Время твёрд, час	Партия 1				Партия 2			Общее среднее
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Сред	Опыт 1	Опыт 2	Сред	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,5	140	180	160	160	220	140	180	168
1	120	190	170	160	220	130	175	166
1,5	120	200	150	157	220	120	170	162
2	120	200	160	160	210	120	165	162
2,5	250	190	160	200	210	180	195	198

Окончание таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	74	200	140	138	140	160	150	142,8
3,5	150	200	170	173	190	180	185	178
4	130	200	94	141	160	180	170	152,8
4,5	140	230	180	182	250	250	250	210
5	130	230	170	178	210	250	230	198
5,5	150	200	140	163	210	180	195	176
6	140	240	150	177	109	180	144,5	163,8
6,5	28	230	150	136	210	180	195	159,6
7	120	230	150	167	210	180	195	178

Следует отметить нестабильность показаний результатов измерения ёмкости и добротности как от образца к образцу, так и по мере проведения измерений. Такая нестабильность может быть обусловлена неплотным контактом алюминиевого электрода с корпусом ячейки. В дальнейшем исследованы другие её конструкции. Такие ячейки использованы в работе [116] для проведения высокочастотного диэлькометрического анализа.

Стеклянная измерительная ячейка. В данной работе использовались стеклянные цилиндрические ячейки с диаметром 20 мм и толщиной стекла 0,5 мм. Электроды из алюминиевой фольги прикреплялись к ячейке с помощью тонкого слоя вазелина (рисунок 2.6). Измерения проводились на частоте 1,5 МГц при температуре 20 °С. Водоцементное отношение составляло 0,3. В данной серии опытов цементное тесто твердело в самой ячейке. Измерения значения добротности ячейки Q_2 производилось по мере твердения цемента через 1, 7, 21 и 28 суток. Для сравнения испытан в тех же условиях цемент, хранившийся в течение 2 лет в лабораторных условиях (лежалый цемент).



- 1 – стекло;
 2 – алюминиевый электрод;
 3 – испытуемый материал

Рисунок 2.5 – Стеклоянная измерительная ячейка

Таблица 2.7 – Изменение добротности Q_2 и ёмкости ΔC стеклянной измерительной ячейки с цементом при его твердении, $V/C = 0,25$, $f = 1,5$ МГц, $T = 20$ °С

Цемент	№ ячейки	Q_2 после твердения, сут			ΔC , пФ, после твердения, сут		
		1	7	24	1	7	24
Свежий	1	8	34	76	60,2	47,1	25,1
	2	8	42	66	55,7	40,3	21,4
Лежалый	3	6	62	50	79,6	26,1	39,7

Следует отметить, что добротность такой ячейки, заполненной водой, составляет 38, а изменение ёмкости при заполнении ячейки водой (ΔC) было равно 46 пФ.

Полученные результаты показывают, что по мере твердения добротность ячейки с цементным камнем повышается, а ёмкость уменьшается. Это свидетельствует об уменьшении по мере твердения цемента величины диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен далее.

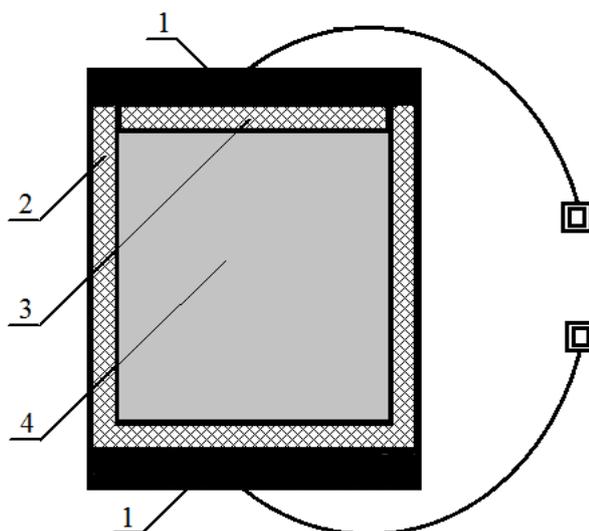
Добротность стеклянной измерительной ячейки, заполненной цементным тестом, меньше, чем пластмассовой измерительной ячейки. Этот результат может быть обусловлен взаимодействием стекла с цементным тестом, а также высокими диэлектрическими потерями самой стеклянной ячейки.

При изготовлении ячейки нецелесообразно использовать материалы, взаимодействующие с цементным тестом, такие как стекло. Также нежелательно при-

клеивание фольговых алюминиевых электродов, что приводит к нестабильности полученных результатов.

Ячейка из полиэтилена. В дальнейшем в работе использована ячейка из полиэтилена, имеющего малые собственные диэлектрические потери.

Рассматриваемые цементные композиции обладают достаточно большой сквозной проводимостью. Для её исключения использована специальная ёмкостная измерительная ячейка. Она представляет собой цилиндр из полиэтилена, закрываемый полиэтиленовой крышкой. К этой крышке и дну цилиндра плотно крепятся металлические электроды. Заполняемый исследуемой суспензией объём ячейки имеет внутренний диаметр 90 мм, высоту 50 мм (рисунок 2.6). В опытах фиксировалась ёмкость и добротность контура с пустой ячейкой и заполненной исследуемым составом. Добротность контура с пустой ячейкой составляла 130, ёмкость 132,7 пФ. Контур с ячейкой, заполненной водой, имел добротность 40, ёмкость 111,7 пФ (таблица 2.6).



- 1 – электроды;
- 2 – полиэтиленовая измерительная ячейка;
- 3 – крышка полиэтиленовой измерительной ячейки;
- 4 – исследуемый материал

Рисунок 2.6 – Измерительная ёмкостная полиэтиленовая ячейка

Сама измерительная ячейка использованной конструкции отличается малыми диэлектрическими потерями (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Свойства измерительной ячейки. $f = 1.5$ МГц, $T = 20^{\circ}\text{C}$

Объект	Добротность, Q	Ёмкость, С, пФ
Ненагруженный контур	150	142
Пустая ячейка	130	132.7
Ячейка, заполненная водой	40	111.7

Расчётное значение $\text{tg}\delta$ воды составляет 0,1100, что сопоставимо с литературными данными. Так, в работе [90] приведены значения $\text{tg}\delta$ воды при 25°C : на частоте 10^5 Гц – 0,40, на частоте 10^6 Гц – 0,04.

Следует отметить, что в соответствии с формулой (2.1) при малых значениях ΔQ $\text{tg}\delta$ стремится к 0. С другой стороны, при малых значениях ΔC расчётная величина $\text{tg}\delta$ возрастает, понижается точность расчёта. В этом случае целесообразно анализировать не расчётные значения $\text{tg}\delta$, а значения непосредственного измеряемого параметра – добротности Q_2 .

2.3.4 Методика исследования диэлектрических свойств цементного камня и бетона

В случае измерения свойств цементного камня или бетона уже после 1-3 суток твердения при нормальных условиях достигается достаточно высокая прочность образцов. При этом электроды могут быть нанесены непосредственно на измеряемый образец.

Рассмотрим 2 способа нанесения электродов:

1. Графитовый слой на поверхности образца;
2. Алюминиевая фольга, приклеиваемая к образцу.

Эксперименты показали, что в первом случае обеспечивается получение более стабильных результатов. При этом за счёт пружинящих деталей обеспечивается хороший их контакт с поверхностью образца (рисунок 2.7).

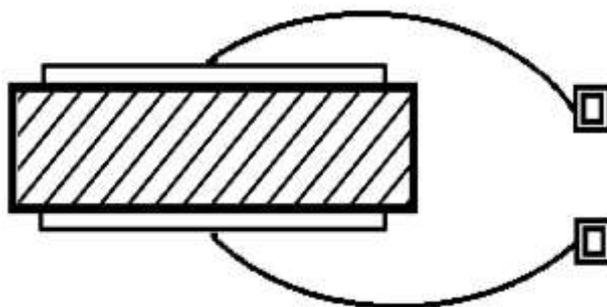


Рисунок 2.7 – Схема подключения образца цементного камня к измерителю добротности

Образцы цементного камня имели размеры 20х20х20 мм. Графитовые электроды наносили непосредственно на грани образца. Измерения проводились после различных сроков твердения в нормальных условиях и после тепловлажностной обработки образцов.

При диэлькометрическом исследовании бетона из его массива вырезались цилиндрические заготовки диаметром 50 мм, из которых изготавливались образцы толщиной 20 мм. На них наносились графитовые электроды.

2.4 Методология диссертационной работы

Методология исследования базируется на установлении корреляционных связей между процессами, протекающими при твердении цемента, прочностными характеристиками со структурно-чувствительными диэлектрическими свойствами получаемых материалов.

Обоснование рабочей гипотезы следует из общего положения единой физико-химической природы формирования основных свойств твердого тела. Физико-технические характеристики, как диэлектрические и прочностные определяются структурно-фазовым состоянием цементного камня и бетона (рисунок 2.8), поэтому решение задачи по установлению корреляционной связи между этими свойствами позволит определить способы повышения качества цементных строительных материалов.



Рисунок 2.8 - Структурно-фазовое состояние цементного камня

Исходя из цели и задач, направленных на совершенствование составов и технологии цементного бетона, сформулирована методология исследования, базирующаяся на установлении корреляционных связей структурно-чувствительных диэлектрических показателей с процессами, протекающими при затворении цемента водой, при введении различных добавок в высококонцентрированные цементные смеси при тепловой обработке, и прочностными характеристиками цементного камня и бетона.

При этом предполагалось, что физико-химические процессы адсорбции, гидратации, структурообразования цементных материалов в зависимости от состава, технологии обработки могут быть оценены по величине как диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости концентрированных суспензий, так и твердеющего цементного камня. На основании установленных зависимостей и взаимосвязей диэлектрических характеристик с прочностными свойствами цементных материалов будут предложены пути по их совершенствованию.

В соответствии с методологией была составлена структурно-методологическая схема исследования, представленная на рисунке 2.9.

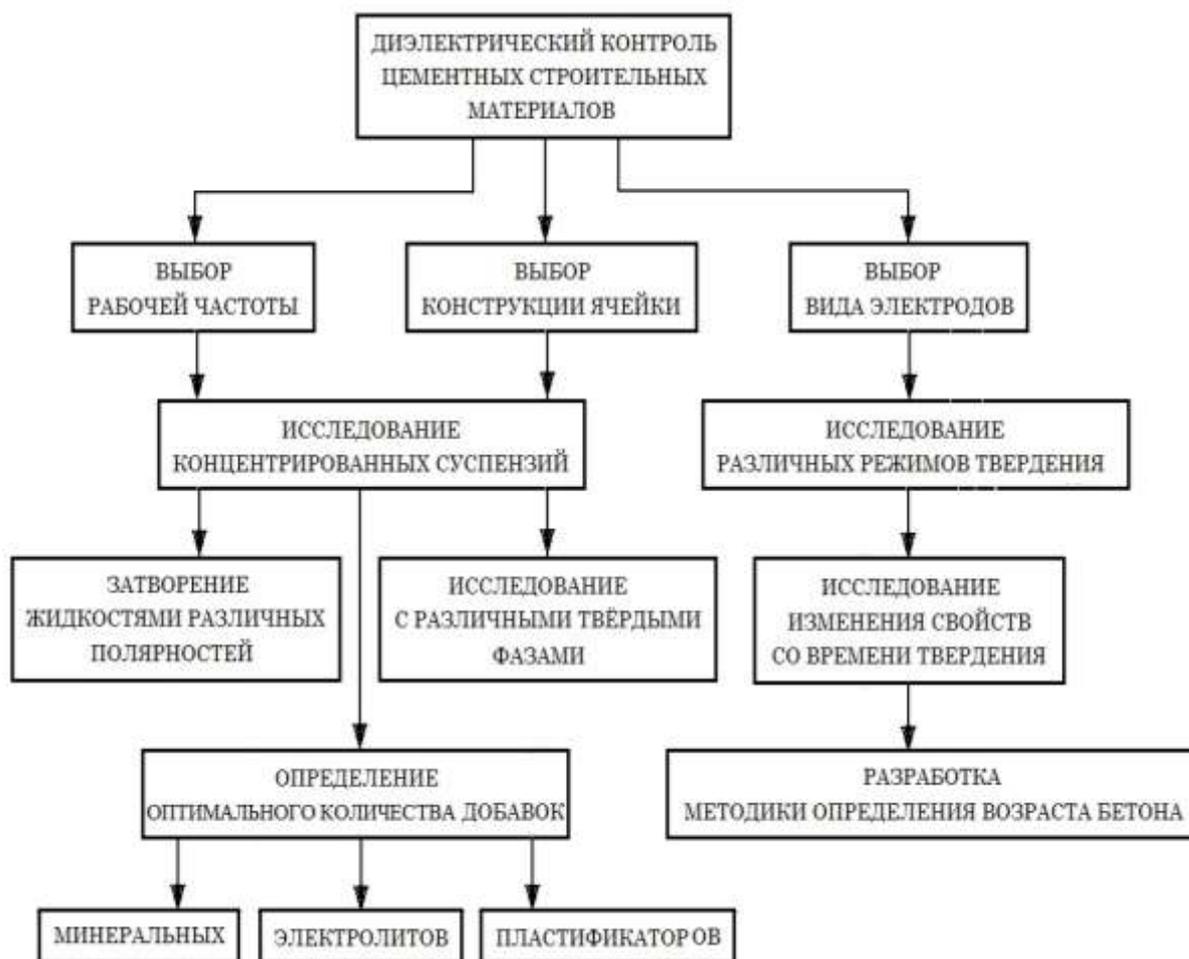


Рисунок 2.9 – Структурно-методологическая схема исследования

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

2.5 Выводы по главе 2

1. Для исследования процесса гидратационного твердения портландцемента, влияния добавок и режимов твердения на свойства цементного камня и бетона

может быть использована высокочастотная диэлькометрия с применением измерителей добротности.

2. В данной работе определение диэлектрических свойств концентрированных цементных суспензий (цементного теста), цементного камня и бетона проведено на измерителе добротности Tesla VM-560 на частотах 1,3-1,7 МГц при температуре 20⁰ С. При этом экспериментально определены добротность и электрическая ёмкость образцов. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь получены расчётным путём.

3. Концентрированные цементные суспензии (цементное тесто) обладают большой сквозной электрической проводимостью. Для её исключения использована специальная ёмкостная измерительная ячейка. Она представляет собой цилиндр из полиэтилена, закрываемый полиэтиленовой крышкой. К внешней поверхности крышки и дну цилиндра плотно крепятся металлические электроды. Заполняемый исследуемой суспензией объём ячейки имеет внутренний диаметр 90 мм, высоту 50 мм. Добротность контура с пустой ячейкой составляла 130, ёмкость 132,7 пФ. Контур с ячейкой, заполненной водой, имел добротность 40, ёмкость 111,7 пФ.

4. При исследовании цементного камня с различными сроками и режимами твердения в качестве электродов может быть использован графит, нанесённый на поверхность образцов.

5. При исследовании тяжелого бетона размеры образцов должны соответствовать размерам измерительной ячейки – диаметр 50 мм, толщина 15-30 мм.

Глава 3 ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

В процессе взаимодействия портландцемента с водой образуются гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты и гидросульфоалюминаты кальция. При этом происходит переход от коагуляционной к конденсационно-кристаллической структуре. Наблюдается со временем симбатность в изменении прочности цементного камня и количества в системе олигомеров, образованных кремнекислородными тетраэдрами.

Диэлектрические свойства системы «цемент-вода» определяются, главным образом, состоянием полярных молекул воды и степенью совершенствования структуры твердеющего цемента. В данной работе диэлькометрические измерения использованы для исследования процесса твердения цементного камня.

3.1 Диэлькометрическое исследование процесса гидратации портландцемента

Все исследованные в работе 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, для системы «цемент-керосин» $Ж/Т = 0,375$.

Вода – сильно полярная жидкость, для сравнения исследована суспензия цемента в керосине, который представляет собой смесь углеводородов, преимущественно C_9-C_{16} , то есть является типичной неполярной жидкостью. У него $\varepsilon = 2,0-2,2$.

При взаимодействии цемента с водой активно развиваются процессы адсорбции и гидратации. Для уменьшения влияния последних аналогичные исследования проведены с использованием волластонита. Это - однокальциевый сили-

кат $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, близкий по составу к основным клинкерным минералам – трёхкальциевому силикату $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и двухкальциевому силикату $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Волластонит обладает невысокой гидравлической активностью, то есть гидратация его происходит в меньшей степени в сравнении с портландцементом. В связи с высокой дисперсностью использованного волластонита при получении суспензии, соответствующей по консистенции цементному тесту нормальной густоты, отношение Ж/Т составляло при затворении водой 0,8, при затворении керосином - 1,0.

Опыты проводились следующим образом. Определялись ёмкость и добротность пустой ячейки – C_1 и Q_1 . Затем цемент затворялся этой жидкостью при определенном соотношении Ж/Т и определялись во времени ёмкость и добротность ячейки, заполненной данной суспензией – C_2 и Q_2 . Измерения проводились при температуре около 20°C в течение 7 часов. Вначале измерения проводились через 10 минут, далее, начиная с 0,5 часов – через 30 минут.

В данной серии экспериментов исследован цемент ПЦ-400 Д20.

Результаты измерений для цементного теста приведены в таблицах П.1-П.3 (Приложение 1). В этой таблице и далее обозначено: Q_2 - добротность измерительной ячейки, заполненной цементным тестом, C_2 - ёмкость этой ячейки, ΔQ и ΔC – изменение добротности и ёмкости по сравнению с пустой ячейкой, то есть $\Delta Q = Q_1 - Q_2$, $\Delta C = C_1 - C_2$, $\text{tg}\delta$ - расчётное значение тангенса угла диэлектрических потерь. Обобщённые результаты измерений указаны в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунках 3.1 и 3.2.

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 диэлектрические 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. Это подтверждает, что в системе «цемент-керосин» отсутствуют гидратационные процессы и поэтому ее диэлектрическое состояние остается неизменным.

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».

В суспензиях волластонита при переходе от полярной жидкости (вода) к неполярной (керосин) добротность системы существенно увеличивается, то есть диэлектрические потери значительно уменьшаются (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Добротность измерительной ячейки, заполненной концентрированными суспензиями

Время после затворения, час	Суспензии			
	Цемент-вода, Ж/Т=0,28	Цемент-керосин, Ж/Т=0,375	Волластонит-вода, Ж/Т=0,8	Волластонит-керосин, Ж/Т=1,0
0,5	74	88	38	100
1	82	88	40	100
2	92	88	42	100
3	94	88	42	100
4	92	88	42	100
5	90	88	43	100
6	90	88	50	100
7	90	88	52	100

В суспензиях цемента такая замена жидкости вызывает лишь небольшое изменение добротности, то есть вода в данном случае сопоставима по свойствам с неполярной жидкостью, её диэлектрические потери существенно уменьшаются.

При этом электрическая ёмкость системы «цемент-вода» близка к ёмкости ячейки, заполненной лишь водой. Замена воды на неполярную жидкость (керосин) приводит, как и следовало ожидать, к резкому снижению электрической ёмкости (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Изменение электрической ёмкости измерительной ячейки (ΔC , пФ) при заполнении концентрированной суспензией

Время после затворения, час	Суспензии			
	Цемент-вода, Ж/Т=0,28	Цемент-керосин, Ж/Т=0,375	Волластонит-вода, Ж/Т=0,8	Волластонит-керосин, Ж/Т=1,0
0,5	24,6	5,1	24,0	3,0
1	24,5	5,0	24,0	3,0
2	24,3	5,0	24,0	3,0
3	24,1	4,9	24,0	3,0
4	24,2	4,9	24,0	3,0
5	24,3	4,9	24,0	3,0
6	24,5	5,0	24,0	3,0
7	24,5	5,0	23,8	3,0

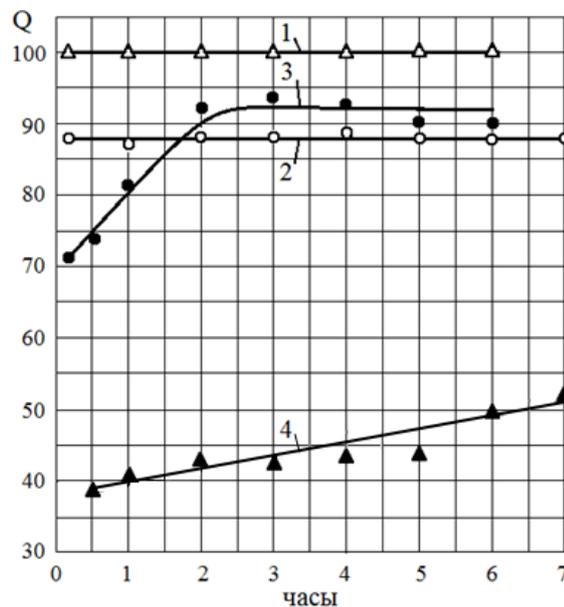


Рисунок 3.1 - Добротность измерительной ячейки с различными суспензиями через разное время от начала затворения :

1 – волластонит – керосин, 2 – цемент – керосин, 3 – цемент – вода,

4 – волластонит – вода

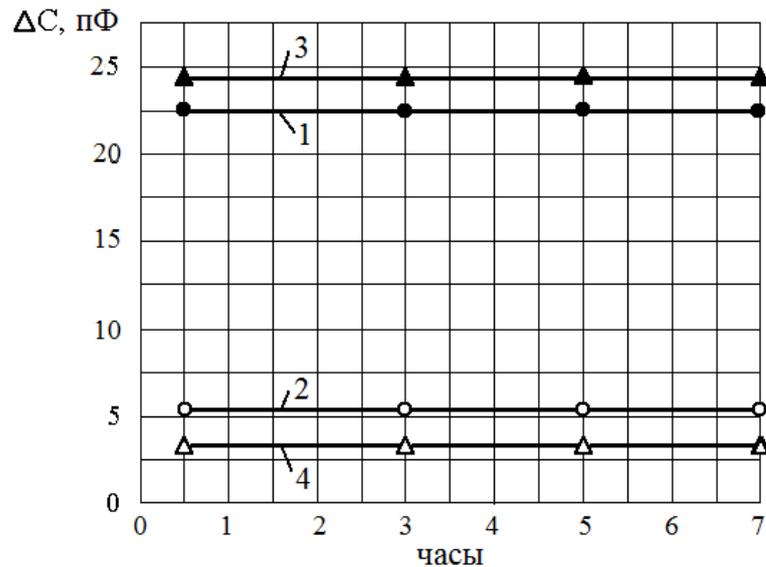


Рисунок 3.2 - Изменение ёмкости измерительной ячейки (ΔC , пФ) с различными суспензиями через разное время от начала затворения:

- 1 – цемент – вода, 2 – цемент – керосин, 3 – волластонит – вода,
4 – волластонит – керосин

Такое изменение добротности системы «цемент-вода» может быть обусловлено тем, что вода вступает в химическое взаимодействие с цементом и переходит в связанное состояние.

Диэлектрические потери обусловлены в данном случае, главным образом, двумя факторами – электрической проводимостью и ориентацией диполей в электрическом поле высокой частоты. При высоких частотах последний фактор рассматривается в случае твёрдых тел как доминирующий [89, 96-99].

Способность к ориентации диполей (полярных молекул воды или гидроксильных групп OH) в высокочастотном поле зависит от степени их связи в структуре твёрдого тела. По мере вовлечения молекул воды в химическое взаимодействие и образования кристаллогидратов эта связь усиливается, что неизбежно вызывает уменьшение $\text{tg}\delta$ (увеличение добротности Q).

Аналогичные изменения свойств воды – значительное уменьшение диэлектрических потерь при некотором увеличении диэлектрической проницаемости – характерно при понижении температуры. Так, в работе [90] приведены следую-

щие свойства воды: на частоте 10^6 Гц (1 МГц): при температуре 25°C – $\varepsilon = 78,2$, $\text{tg}\delta = 0,04$; при температуре $1,5^{\circ}\text{C}$ – $\varepsilon = 87$, $\text{tg}\delta = 0,019$ - то есть, при понижении температуры вклад полярных молекул воды в значение диэлектрической проницаемости несколько возрастает, а по отношению диэлектрических потерь - резко снижается.

Отмеченное изменение свойств воды на начальных стадиях взаимодействия с цементом (первые несколько часов после затворения цемента) может являться причиной известного явления, называемого «индукционным периодом», когда гидратация замедляется.

Таким образом, определение диэлектрических характеристик на высоких частотах (1,5 МГц) позволяет исследовать процесс химического связывания воды и оценить влияние на него таких технологических факторов, как введение минеральных добавок, электролитов и пластификаторов.

3.2 Влияние добавки дисперсного волластонита на диэлектрические свойства суспензии «цемент-вода»

В качестве дисперсной минеральной добавки в работе был использован волластонит. В данной серии опытов отношение Ж/Т составляло 0,3 (таблицы П.4 – П.7, приложение 2).

Сводные данные о результатах диэлькометрического анализа цементных суспензий с введением различного количества волластонита (1; 5; 7; и 9% от массы портландцемента) представлены в таблицах 3.3, 3.4 и на рисунках 3.3 – 3.6.

Таблица 3.3 – Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) цементной суспензии с различным содержанием дисперсного волластонита (% асс.)

Время от начала затворения, мин	$\text{tg}\delta$ при концентрации волластонита, % асс.			
	1	5	7	9
10	0,064	0,055	0,035	0,054
30	0,055	0,052	0,033	0,041
60	0,048	0,045	0,030	0,034
90	0,045	0,040	0,028	0,032
120	0,043	0,033	0,026	0,029
150	0,043	0,032	0,026	0,029
180	0,042	0,031	0,026	0,029
210	0,042	0,030	0,026	0,029
240	0,041	0,029	0,026	0,029
270	0,040	0,028	0,026	0,029
300	0,040	0,027	0,026	0,029

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 (рисунок 3.3).

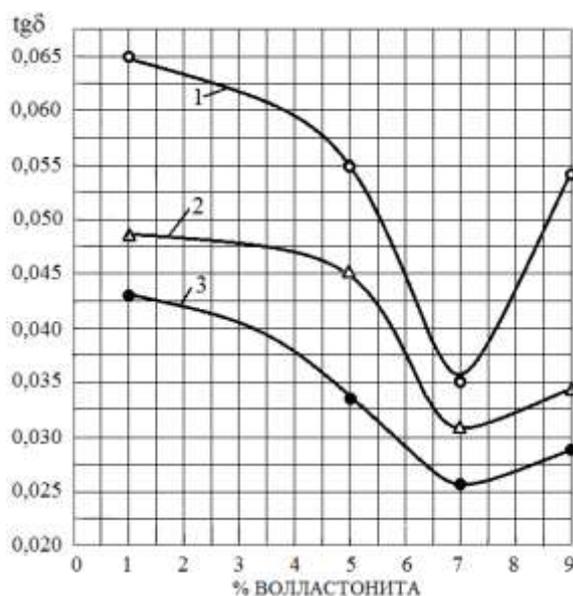


Рисунок 3.3 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь цементной суспензии с добавкой волластонита в начальный период затворения.

Время от начала затворения, мин: 1 – 10, 2 – 60, 3 – 120.

Это связано с тем, что при таком количестве в начальный период активно происходят процессы адсорбции молекул воды волластонитом с уменьшением диэлектрических потерь.

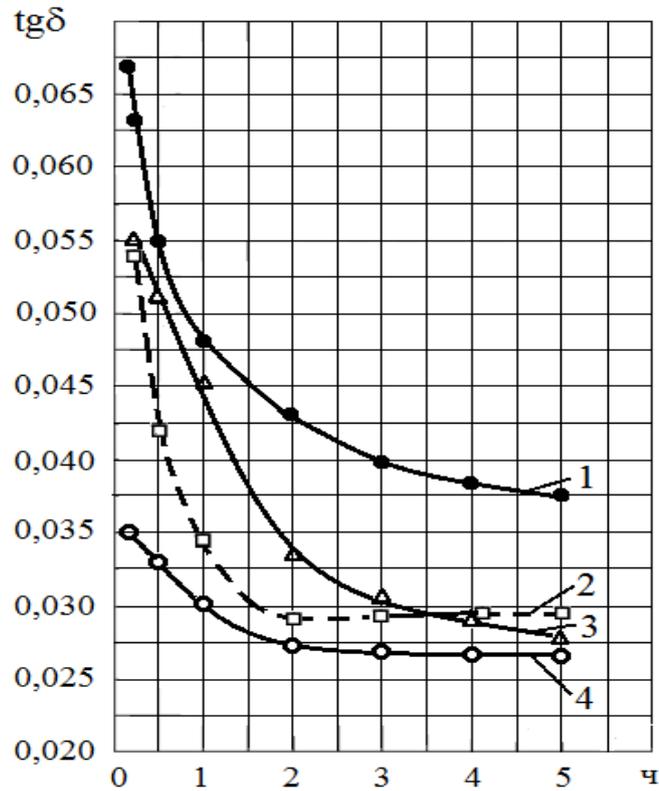


Рисунок 3.4 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании волластонита:
1 – 1% мас.; 2 – то же, 5%; 3 – то же, 7%; 4 – то же, 9%

При дальнейшем увеличении добавки превалируют 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 (рисунок 3.5).

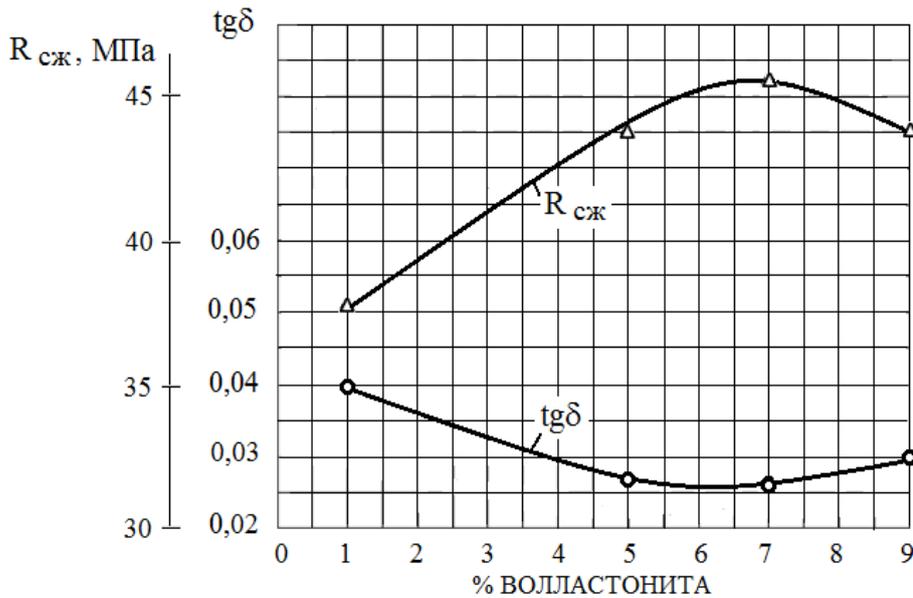


Рисунок 3.5 – Влияние добавки волластонита на прочность при сжатии и тангенс угла диэлектрических потерь цементного камня

Изменение ёмкости измерительной ячейки невелико (рисунок 3.6, таблица 3.4). Можно отметить возрастание ёмкости (ΔC) при увеличении количества вводимой добавки волластонита до 9 % мас.

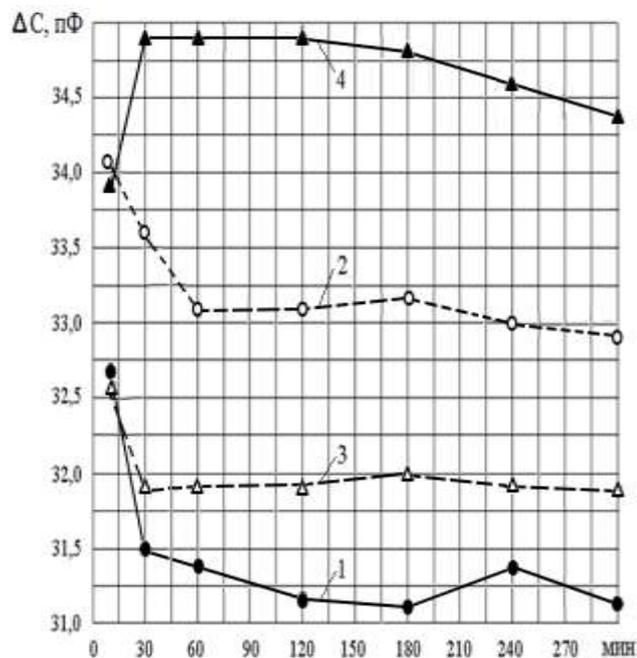


Рисунок 3.6 – Изменение емкости в процессе твердения цемента с добавками волластонита: 1 – 1% мас.; 2 – 5%; 3 – 7%; 4 – 9 %

Таблица 3.4 – Изменение ёмкости измерительной ячейки при заполнении её цементной суспензией с различным содержанием дисперсного волластонита

Время от начала затворения, мин	ΔС при концентрации волластонита, пФ			
	1 % мас.	5 % мас.	7 % мас.	9 % мас.
30	32,2	34,1	32,1	33,7
60	31,4	33,1	31,8	34,8
90	31,3	33,1	31,9	34,8
120	31,2	33,1	31,9	34,8
150	31,1	33,0	32,0	34,8
180	31,1	33,2	32,0	34,6
210	31,2	33,1	32,0	34,5
240	31,3	33,0	31,9	34,5
270	31,3	33,0	31,8	34,4
300	31,2	32,9	31,7	34,4

Это соответствует приведённым выше значениям ёмкости суспензии «волластонит-вода» и «цемент-вода». Вода в первой системе участвует только в адсорбционном взаимодействии с твёрдой фазой, в то время как во втором случае проявляется и химическое взаимодействие, которое энергетически больше, чем адсорбционное. Вода в контакте с волластонитом менее энергетически связана, ориентация её молекул в высокочастотном поле происходит активнее, чем в системе «цемент-вода».

Таким образом, диэлькометрический анализ концентрированных цементных суспензий (цементного теста) позволяет определить количество добавки волластонита, обеспечивающее структуру цементного теста, которая определяет при твердении наиболее высокую прочность цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона. При таком содержании волластонита диэлектрические потери цементного теста минимальны.

3.3 Диэлектрические свойства концентрированных суспензий «цемент-вода» с добавлением диабаз и известняковой муки

Портландцемент состоит в основном из силикатов, алюмината и алюмоферрита кальция. В качестве материала, содержащего, главным образом, оксиды SiO_2 и Al_2O_3 , в работе наряду с волластонитом исследован диабаз. Состав и дисперсность этой добавки приведён в главе 2.

Диабаз водили в количестве 2 и 7 % от массы цемента. Такое количество добавки, по данным работы [118], способствует повышению прочности цементных материалов. Характерные результаты диэлькометрического анализа водных цементных суспензий с содержанием этих добавок приведены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «цемент-вода» с добавлением 2% диабаз. Частота 1,5 МГц, $T = 20^\circ\text{C}$, $V/T = 0,28$.

Время с момента затворения, мин	Q_2	C_2 , пФ	ΔQ	ΔC , пФ	$\text{tg}\delta$
0	80	107,9	80	34,3	0,0259
10	78	107,9	82	34,3	0,0272
15	80	108	80	34,2	0,0260
20	80	107,9	80	34,3	0,0259
25	80	108	80	34,2	0,0260
30	80	108	80	34,2	0,0260
60	79	107,9	81	34,3	0,0266
90	78	107,8	82	34,4	0,0272
120	78	107,8	82	34,4	0,0272
150	78	107,8	82	34,4	0,0272
180	78	107,8	82	34,4	0,0272
210	78	107,8	82	34,4	0,0272
240	78	107,8	82	34,4	0,0272
270	78	107,7	82	34,5	0,0271
300	77	107,7	83	34,5	0,0278
330	77	107,7	83	34,5	0,0278
360	77	107,7	83	34,5	0,0278
390	77	107,7	83	34,5	0,0278
420	77	107,7	83	34,5	0,0278

Таблица 3.6 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «цемент-вода» с добавлением 7 % диабазы. Частота 1,5 МГц, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V/T = 0,3$.

Время с момента затворения, мин	Q_2	C_2 , пФ	ΔQ	ΔC , пФ	$\text{tg}\delta$
0	82	108,4	78	33,8	0,0250
5	80	108,3	80	33,9	0,0262
10	81	108,2	79	34	0,0255
30	82	108,2	78	34	0,0249
60	78	108,1	82	34,1	0,0274
90	78	108,2	82	34	0,0275
120	76	108,2	84	34	0,0289
150	76	108,1	84	34,1	0,0288
180	75	108,1	85	34,1	0,0295
210	75	108,2	85	34	0,0296
240	75	108,1	85	34,1	0,0295
270	75	108,1	85	34,1	0,0295
300	74	108,2	86	34	0,0304

Характерные результаты определения диэлектрических свойств концентрированных суспензий «цемент-вода» с добавкой 9 % известняковой муки приведены в таблице 3.7. Это количество добавки обеспечивает повышение прочности цементных материалов.

Таблица 3.7 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «цемент-вода» с добавлением 9 % известняковой муки. Частота 1,5 МГц, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$$V/T = 0,31$$

Время с момента затворения, мин	Q_2	C_2 , пФ	ΔQ	ΔC , пФ	$\text{tg}\delta$
0	78	109,2	82	33	0,0283
5	74	109,1	86	33,1	0,0312
10	74	109,2	86	33	0,0313
30	73	109	87	33,2	0,0319
60	73	109	87	33,2	0,0319
90	70	108,8	90	33,4	0,0342
120	70	108,9	90	33,3	0,0343
150	70	108,9	90	33,3	0,0343
180	70	108,9	90	33,3	0,0343
210	69	108,8	91	33,4	0,0351
240	70	108,8	90	33,4	0,0342
270	70	108,9	90	33,3	0,0343
300	69	108,8	91	33,4	0,0351

Обобщённые данные по изменению ёмкости измерительной ячейки и $\text{tg}\delta$ суспензии цемент-вода при введении добавок диабаз и известняковой муки приведены в таблицах 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8 – Изменение ёмкости ΔC измерительной ячейки с цементной суспензией при введении добавок в цемент

Время с момента затворения, мин	Добавка диабаз, % мас.		Добавка известняка, 9 % мас.
	2	7	
10	34,3	32,5	31,5
30	34,2	32,5	31,7
60	34,3	32,6	31,7
120	34,4	32,5	31,8
180	34,4	32,6	31,8
240	34,4	32,6	31,9
300	34,5	32,5	31,9

Таблица 3.9 – Изменение $\text{tg}\delta$ цементных суспензий при введении добавок в цемент

Время с момента затворения, мин	Добавка диабаз, % мас		Добавка известняка, 9% мас
	2	7	
10	0,0272	0,0264	0,0324
30	0,0260	0,0257	0,0331
60	0,0256	0,0284	0,0331
120	0,0272	0,0299	0,0356
180	0,0272	0,0306	0,0356
240	0,0272	0,0306	0,0354
300	0,0278	0,0314	0,0364

Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании диабаз и известняка приведено на рисунке 3.7.

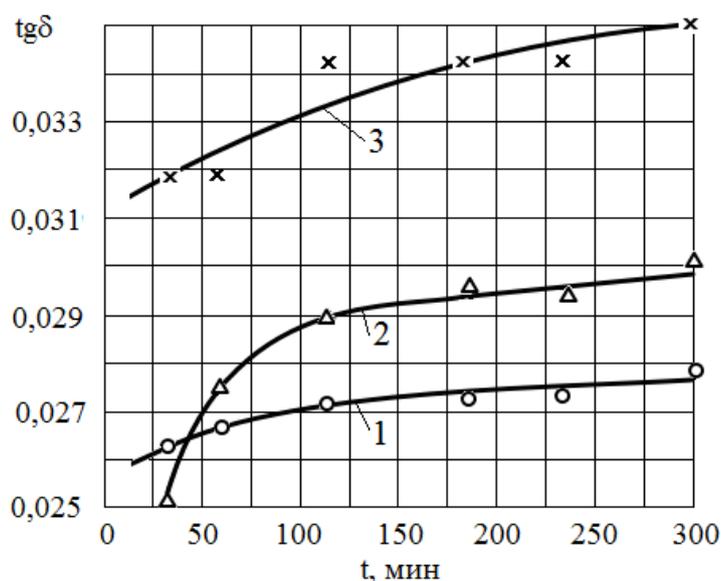


Рисунок 3.7 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании диабазы и известняка:

1 – 2% мас. диабазы; 2 – 7% мас. диабазы; 3 – 9% мас. известняка

Полученные значения изменения ёмкости суспензий и их диэлектрических потерь при введении 2 и 7 % диабазы близки между собой. В то же время диэлектрические потери суспензий, содержащих 7 % диабазы, больше, чем при введении его в количестве 9 %. Это соответствует более прочной энергетической связи молекул воды в структуре концентрированной цементной суспензии при введении 2 % диабазы по сравнению с 7 %. Диабаз обладает более высокой дисперсностью, чем волластонит.

Значения $\text{tg}\delta$ концентрированной суспензии «цемент-вода» при введении 9 % мас. Известняковой муки больше, чем при введении 2 и 7 % диабазы, а также 1, 5 и 7 % волластонита (после 120 мин взаимодействия цемента с водой). Это свидетельствует о более интенсивном влиянии на взаимодействие цемента с водой веществ, основу которых составляют силикаты, чем карбонаты кальция. По-видимому, влияние силикатных добавок обусловлено тем, что они являются крентами, на которых осуществляется кристаллизация гидратных новообразований, что способствует повышению упорядоченности системы и усилению энергетических связей в ней полярных молекул воды.

Значения $\text{tg}\delta$ концентрированных суспензий «цемент-вода» при введении указанных количеств диабаз, известняковой муки и волластонита определяются тем, что основной вклад в механизм диэлектрических потерь вносят полярные молекулы воды. Изменение количества введённых добавок заметно влияет на значение $\text{tg}\delta$. Минимальный уровень $\text{tg}\delta$ обуславливается формированием структуры, в которой молекулы воды энергетически связаны прочнее.

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 ранее установленной концентрационной зависимостью прочности образцов [118].

3.4 Диэлектрические свойства концентрированных цементных суспензий при введении суперпластификатора

Для улучшения технологических характеристик бетонных смесей, повышения свойств бетона, уменьшения расхода цемента используется введение пластификаторов. Эффективными суперпластификаторами являются продукты конденсации сульфированного нафталина или сульфированного меланина с формальдегидом. Оптимальное количество вводимых суперпластификаторов составляет 0,3 – 1 % от массы цемента [102, 103].

Суперпластификаторы вызывают диспергацию частиц цемента, объединённых в агрегаты, значительно уменьшают (на 30 %) требуемое количество воды в бетонной смеси [102, 103].

В данной работе исследованы диэлектрические свойства концентрированных водных цементных суспензий (цементного теста) при введении суперпластификатора С-3 в количестве 0,2; 0,5; 1 и 2 % от массы цемента. Суперпластификатор вводили через 5 минут после затворения цемента водой. Водотвёрдое отношение (В/Т), соответствующее нормальной густоте цементного теста, составляло 0,21, в то время как в отсутствие суперпластификатора оно было равно 0,3. Результаты изменения ёмкости измерительной ячейки и тангенса угла диэлектрических потерь цементного теста приведены в таблице 3.10 и 3.11.

Таблица 3.10 - Изменение ёмкости измерительной ячейки при заполнении её цементным тестом с различным содержанием суперпластификатора

Время от начала затворения, мин	ΔC , пФ при содержании С-3, %			
	0,2	0,5	1,0	2,0
15	34,5	34,7	34,0	33,5
30	34,5	34,6	34,0	33,6
60	34	34,6	34,0	33,5
120	33,9	34,8	34,0	33,6
180	33,9	34,8	34,0	33,6
240	33,9	34,8	34,0	33,5
300	32,8	34,8	34,0	33,3
360	33,9	34,9	-	33,3

Таблица 3.11 – Тангенс угла диэлектрических потерь цементного теста с различным содержанием суперпластификатора С-3

Время от начала затворения, мин	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ при содержании С-3, %			
	0,2	0,5	1,0	2,0
15	375	195	227	234
30	378	179	289	251
60	376	163	286	308
120	378	167	310	340
180	363	178	328	340
240	349	185	336	358
300	349	179	356	361
360	366	180	-	361

Изменение ёмкости (таблица 3.10) измерительной ячейки при заполнении её цементным тестом с различным содержанием суперпластификатора С-3 практически одинаково при исследованных его дозах и при изменении времени взаимодействия цемента с водой от 15 до 360 мин. Таким образом, введение суперпластификатора не оказывает существенного влияния на диэлектрическую проницаемость цементного теста, то есть способность молекул воды к участию в процессе поляризации в высокочастотном поле.

В то же время $\text{tg}\delta$ цементного теста существенно зависит от количества введённого суперпластификатора (рисунок 3.8).

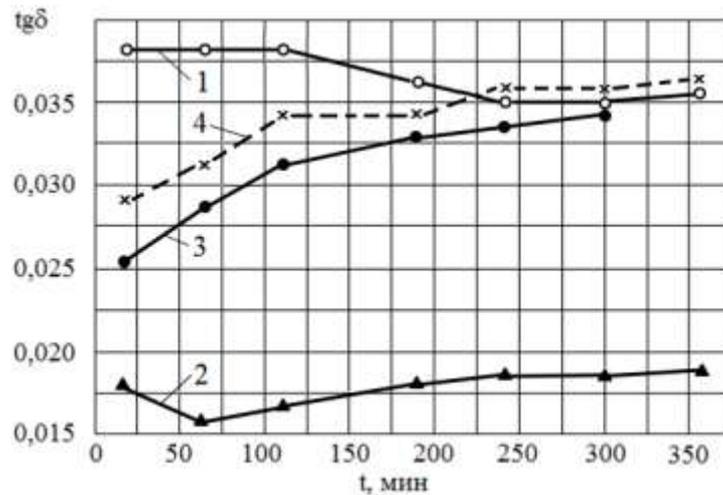


Рисунок 3.8 – Изменение $\text{tg}\delta$ в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании суперпластификатора С-3:

1 – 0,2%; 2 – 0,5%; 3 – 1,0%; 4 – 2,0%

Если изменение $\text{tg}\delta$ со временем гидратации относительно невелико, то в зависимости от содержания С-3 эти изменения более значительны. Проявляется чёткий минимум величины $\text{tg}\delta$ при 0,5 % введённого суперпластификатора С-3. Это соответствует формированию более прочных связей молекул воды в структуре цементного теста, что может благоприятно воздействовать на прочность цементного камня. Такое количество пластификатора оптимально для исследованного состава цемента ПЦ 400 Д 20.

Оптимальное значение добавки 0,5 % от массы цемента близко к величине, требуемой для образования мономолекулярного слоя добавки на поверхности частиц цемента, имеющего $S_{\text{цем}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Увеличение количества добавки может быть обусловлено повышением дисперсности цемента и возрастанием монослоя молекул на поверхности его частиц. Для конкретных видов цемента оптимальное количество добавки можно оценить по результатам диэлькометрических измерений.

3.5 Диэлькометрическое исследование влияния электролита на свойства концентрированных цементных суспензий

Для регулирования взаимодействия цементного теста с водой часто используется введение электролитов в воду затворения. При термообработке бетона влияние таких добавок менее эффективно, но и в этом случае введение хлорида кальция, солей натрия, а также хлорида алюминия считается целесообразным.

Значительную роль при гидратационном твердении цемента играют заряды поверхности клинкерных минералов. Заряд поверхности силикатных фаз (C_3S , C_2S) при взаимодействии с водой является отрицательным, алюминатных фаз (C_3A , C_4AF) – положительным. В целом заряд поверхности частиц цемента при контакте с водой является отрицательным. Вследствие этого знак и величина заряда ионов введённого электролита имеет существенное значение.

Ионы введённых электролитов оказывают влияние на протекание коагуляционных процессов в концентрированных цементных суспензиях, а также принимают участие в ионообменном взаимодействии с клинкерными минералами.

Введение добавок электролита с многозарядными катионами и анионами ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) в количестве 0,5; 1 и 1,5% от массы цемента способствует повышению прочности цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона [47]. Наибольшее увеличение прочности достигается при введении 1 % этих электролитов. При этом после 28 суток твердения в нормальных условиях увеличение

прочности составляет при введении 1 % $Al_2(SO_4)_3$: для цементного камня – 30 %, для цементно-песчаного раствора – 48 %, для тяжёлого бетона – 15 %. После тепловлажностной обработки соответствующее увеличение прочности при сжатии составляет: для цементного камня – 32 %, для цементно-песчаного раствора – 48 %, для тяжёлого бетона – 28 % [47].

В данной работе исследованы диэлектрические свойства концентрированных водных суспензий (цементного теста) при введении электролита – $Al_2(SO_4)_3$. Концентрация раствора добавки в расчёте на безводную соль составляла 0,5; 1 и 1,5 %. Для исследований был взят портландцемент ПЦ400 Д20. Водотвёрдое отношение составляло 0,32. В таблицы 3.12-3.13 приведены диэлектрические свойства измерительной ячейки, заполненной цементным тестом, при различном содержании электролита $Al_2(SO_4)_3$. Измерения проводились на частоте 1,5 МГц при 20 °С.

Таблица 3.12 – Изменение ёмкости измерительной ячейки (ΔC) при заполнении её цементным тестом с различным количеством электролита $Al_2(SO_4)_3$

Время от начала затворения, мин	ΔC , при концентрации раствора, %		
	0	0,5	2,0
0	23,5	22,0	29,0
30	23,4	21,7	28,9
60	23,6	21,6	28,9
120	23,5	21,5	29,0
180	23,6	21,5	29,8
240	23,7	21,5	29,4
300	23,7	21,5	29,6
360	23,7	-	29,7
420	23,8	-	29,6

Таблица 3.13 – Тангенс угла диэлектрических потерь цементного теста, содержащего различное количество электролита $Al_2(SO_4)_3$

Время от начала затворения, мин	$tg\delta \cdot 10^4$, при концентрации раствора, %			
	0	0,5	1,0	2,0
1	2	3	4	5
0	83,5	86,0	49,0	61,5
30	90,0	87,0	47,0	60,0
60	90,0	89,0	44,5	60,0
120	92,0	87,0	45,0	62,5

Окончание таблицы 3.13

1	2	3	4	5
180	92,0	85,0	42,5	62,5
240	93,0	84,0	46,0	62,5
300	93,0	83,0	44,0	64,0
360	98,0	-	44,5	62,5
420	93,0	-	45,0	60,0

Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании электролита приведено на рисунках 3.9 и 3.10.

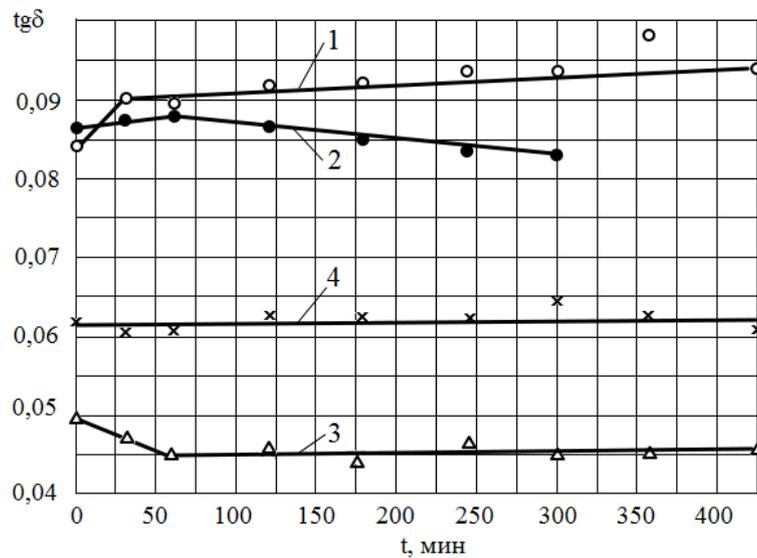


Рисунок 3.9 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цементной суспензии при различном содержании электролита:

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

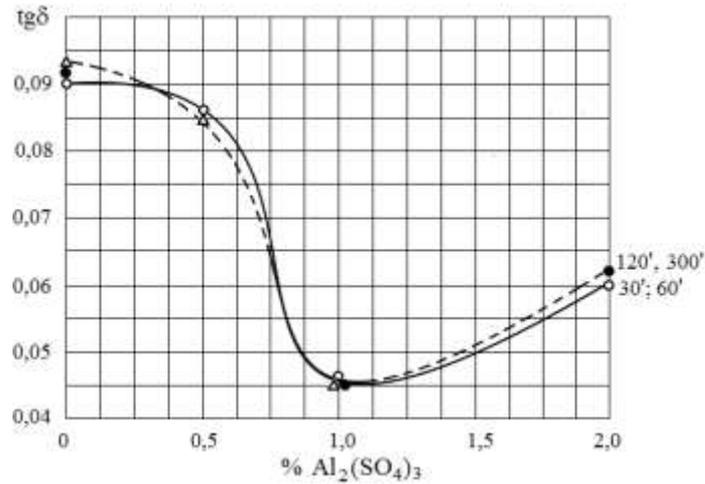


Рисунок 3.10 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в процессе твердения цемента при различном содержании $Al_2(SO_4)_3$

При этом чётко прослеживается минимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь, соответствующее добавлению 1 % сульфата алюминия.

Как показано в работе [47], именно такое количество добавки сульфата алюминия определяет максимальное повышение прочности цементных материалов. При этом увеличение прочности при сжатии образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона составляет 30-40 % как после твердения в нормальных условиях, так и после тепловлажностной обработки [47].

Таким образом, высокочастотный диэлькометрический анализ позволяет определить оптимальное количество добавки электролитов к цементным материалам без проведения длительных и трудоёмких испытаний.

3.6 Выводы по главе 3

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 ($tg \delta$ и ϵ) исследуемых систем в режиме временного сканирования с использованием разработанной методики их изменения в мегагерцевом диапазоне частот. Структурно-чувствительные диэлектрические показате-

тели 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 диэлектрические 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. Это подтверждает, что в системе «цемент-керосин» отсутствуют гидратационные процессы и поэтому ее диэлектрическое состояние остается неизменным.

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 ранее установленной концентрационной зависимостью прочности образцов.

6. Ранее установленные концентрационные оптимумы по количеству вводимого суперпластификатора марки С-3 (0,5 % мас.) и электролита $Al_2(SO_4)_3$ (7 % 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.

Глава 4 ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

В процессе гидратационного твердения происходит интенсивное взаимодействие минералов портландцемента с водой. По мере твердения изменяется состав гидросиликатов кальция. В первичных продуктах взаимодействия C_3S с водой молярное соотношение $CaO:SiO_2$ близко к 3, как и в составе C_3S [104, 119]. По мере развития процесса гидратации C_3S происходит образование тоберморита:



При формировании структуры цементного камня возникают контакты взаимодействия между кристаллами новообразований, создаётся пространственный структурный каркас. В процессе твердения портландцемента осуществляется последовательный переход от коагуляционной структуры, когда сохраняются жидкие прослойки между твердыми частицами, к конденсационно-кристаллизационной, образующейся при срастании кристаллов. Она медленно перестраивается в более прочную и термодинамически устойчивую кристаллизационную структуру.

Вода в цементном камне находится в следующих состояниях [119]:

1. В химически связанном виде в составе образовавшихся при взаимодействии цемента с водой гидратов клинкерных минералов.
2. В адсорбированном состоянии на поверхности частиц цемента и гидратных новообразований.
3. В свободном виде в капиллярах цементного камня.

Количество воды, остающейся в цементном камне при нагреве до $105^\circ C$ возрастает от 8 % после 7 суток гидратации до 17 % после одного года после затворения цемента водой [119]. Важную информацию о процессе твердения портландцемента может дать определение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) цементного камня при

разных условиях твердения. Эти характеристики во многом определяются энергетическим состоянием полярных молекул воды и степенью упорядоченности структуры цементного камня.

Образцы цементного камня имели размеры 20x20x20 мм. Их твердение происходило как в нормальных условиях, так и после тепловлажностной обработки по различным режимам.

Испытаны образцы, твердевшие в различных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток. В возрасте 3 суток эти образцы, в том числе твердевшие в нормальных условиях, обладают достаточно высокой прочностью для проведения диэлектрических измерений.

На торцевые поверхности образца наносились графитовые электроды, подключение к измерителю добротности осуществлялось посредством стальных пластин, плотно контактирующих с графитовыми электродами. Каждый образец испытан не менее 4 раз, в каждой серии испытывалось не менее 3 образцов. После диэлектрических измерений эти же образцы испытывались на прочность при сжатии. Это позволяет корректно сопоставлять значения прочности и диэлектрических свойств цементного камня, которые определяются в данном случае, как и у других кристаллогидратов, молекулами воды, прочностью их связи в структуре материала, а так же степенью упорядоченности этой структуры [99].

4.1 Исследование диэлектрических свойств и прочности при сжатии образцов цементного камня при твердении в нормальных условиях

Обобщённые экспериментальные данные приведены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

У образцов, твердевших в нормальных условиях, значительное увеличение прочности (с 24,9 до 46,5 МПа) происходит в интервале от 3 до 7 суток твердения. Вместе с тем, диэлектрические свойства цементного камня изменяются при этом много меньше (рисунок 4.1). То есть энергетическое состояние молекул воды, их

способность к ориентации в высокочастотном поле, остаются практически неизменными. По-видимому, протекают в основном физические процессы, такие как срачивание кристаллов, перекристаллизация новообразований и др., приводящие к повышению прочности.

Таблица 4.1 - Диэлектрические свойства и предел прочности при сжатии образцов цементного камня, твердевших в нормальных условиях (портландцемент марки ПЦ 500 Д 20)

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	24,9	46,5	54,2	62,6
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	34,3	34,8	28,2	24,5
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	0,746	0,721	0,731	0,665
Добротность (Q)	26	27	31	38

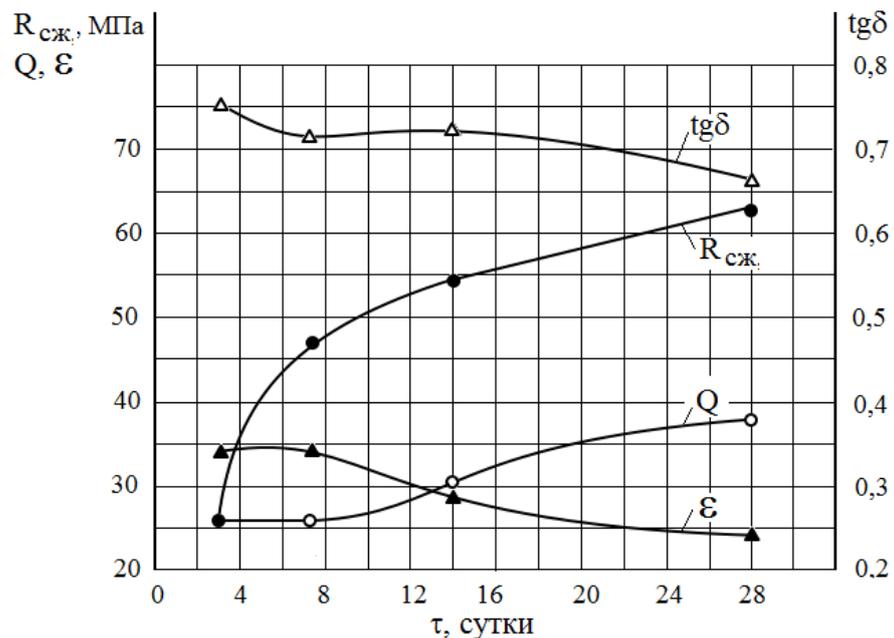


Рисунок 4.1 - Зависимости диэлектрических свойств (Q , $\text{tg}\delta$, ϵ) и прочности при сжатии ($R_{сж}$) от времени твердения цемента в нормальных условиях

При твердении в течение 7 до 14 суток в нормальных условиях происходит увеличение прочности образцов с 34,9 до 48,3 МПа. При этом одновременно существенно уменьшается диэлектрическая проницаемость и увеличивается доб-

ротность образцов, что является следствием снижения диэлектрических потерь. То есть процесс упрочнения образца сопровождается усилением энергетической связи молекул воды в структуре цементного камня.

При последующем увеличении времени твердения до 28 суток происходит дальнейшее повышение прочности. При этом диэлектрическая проницаемость снижается, а добротность повышается, хотя значительно меньше, чем в интервале от 7 до 14 суток твердения.

Таким образом, 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.

Диэлькометрический анализ позволяет оценить состояние полярных молекул воды в структуре твердеющего цементного камня, уточнить преобладающие процессы (физические, химические) на разных стадиях твердения, а также механизм изменения структуры цементного камня.

Следует отметить, что полученное значение диэлектрической проницаемости (ε) для цементного камня в возрасте 28 суток (24,2) характерно для кристаллических веществ, содержащих полярные молекулы воды. Так, в работе [99] для кристаллического гипса указано значение ε при частоте 1,5 МГц равное 26, для кристаллического талька – 18.

Приведённые в таблице 4.1 значения ε близки также к опубликованным данным по свойствам цементного теста. Так, в работе [120] приведены следующие значения ε цементного теста при различных В/Ц: при В/Ц = 0,3 $\varepsilon = 27,08$; при В/Ц = 0,7 $\varepsilon = 40,91$. Аналогичные результаты, полученные на частотах поля 10 кГц – 1 МГц, указаны в работе [121]. При этом $\varepsilon = 24,02-28,04$.

4.2 Влияние режима тепловлажностной обработки на диэлектрические свойства и механическую прочность цементного камня

При изготовлении бетонных и железобетонных изделий в заводских условиях для ускорения набора прочности обычно используется тепловлажностная обработка в различных установках, преимущественно, в пропарочных камерах периодического действия. При прогреве изделий подъём температуры до 80-90 °С осуществляется в течение 1,5-3 часов, затем производится изотермическая выдержка при постоянной температуре и охлаждение в течение 2-3 часов. Общая длительность обработки составляет 6-15 часов [103].

В данной работе для исследования влияния температуры и длительности прогрева на структуру и свойства цементного камня использован диэлькометрический метод. При этом производилось определение диэлектрических свойств образцов цементного камня: диэлектрической проницаемости (ε), добротности (Q), диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$).

Для оценки влияния режимов тепловлажностной обработки цементных образцов на их свойства при последующем твердении изменялись температура обработки (Т) и длительность изотермической выдержки (τ). Во всех экспериментах подъём температуры осуществлялся в течение 3 часов, охлаждение – 2 часов. Используются следующие режимы:

Режим № 1: Т = 80 °С; $\tau = 7$ часов.

Режим № 2: Т = 80 °С; $\tau = 0$ часов.

Режим № 3: Т = 50 °С; $\tau = 11$ часов.

Обобщённые экспериментальные данные приведены в таблицах 4.2 – 4.4 и на рисунках 4.2 – 4.4.

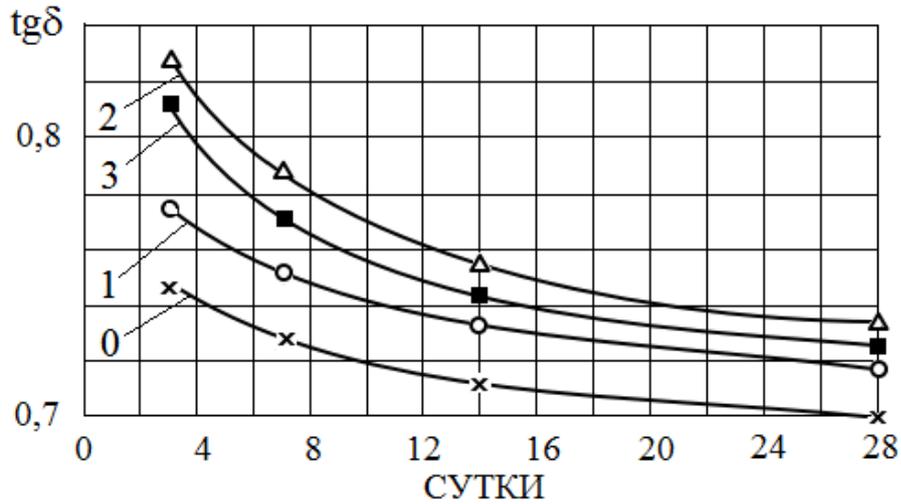


Рисунок 4.2 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режимам 1, 2, 3; 0 – нормальное твердение.

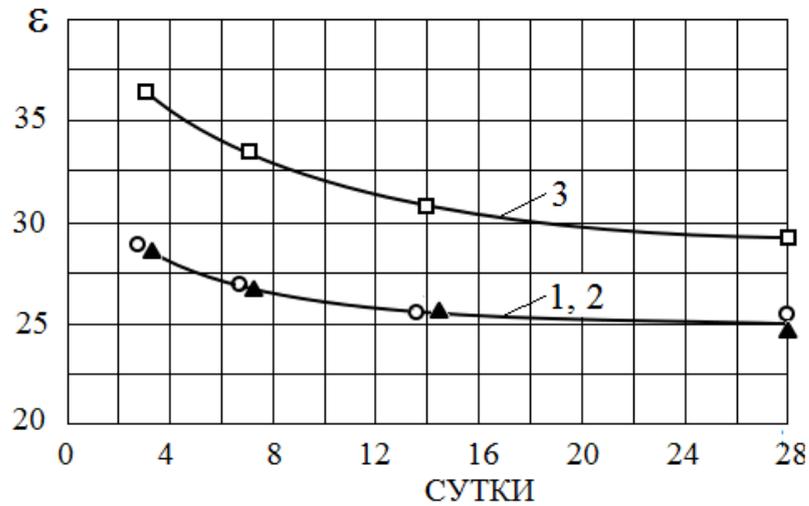


Рисунок 4.3 - Изменение диэлектрической проницаемости цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режимам 1, 2, 3.

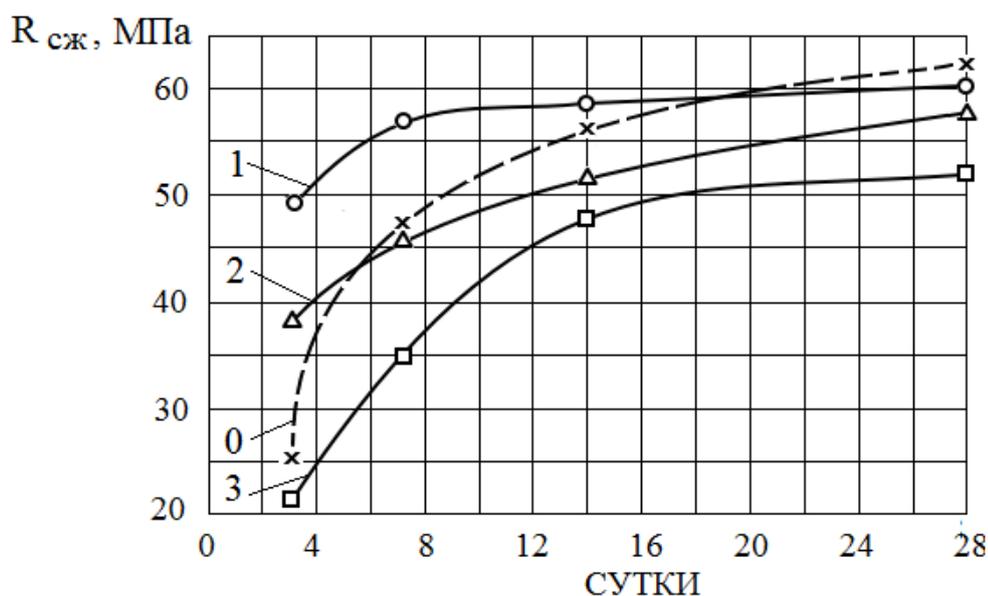


Рисунок 4.4 - Изменение прочности при сжатии цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режимам 1, 2, 3.

У образцов, прошедших тепловлажностную обработку по режиму №1 (температура 80 °С; изотермическая выдержка 7 часов), при дальнейшем твердении в нормальных условиях прочность увеличивается, возрастает добротность, а тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость снижаются (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Изменение прочности и диэлектрических свойств образцов цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режиму №1 (Т = 80 °С; изотермическая выдержка 7 часов)

Свойства	Время твердения, сутки			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	54,3	57,1	58,3	60,1
Диэлектрическая проницаемость	29,2	26,8	25,9	25,4
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,735	0,746	0,731	0,719
Добротность	29,2	31,4	32,9	34

При дальнейшем твердении образцов, прошедших термообработку по этому режиму, их прочность увеличивается, возрастает добротность, уменьшаются диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость. То есть происходит

дальнейшее усиление энергетических связей молекул воды в структуре цементного камня.

Таким образом, при гидратационном твердении цементного камня после тепловлажностной обработки наряду с повышением механической прочности происходит изменение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь), определяемых упорядоченностью структуры и степенью энергетической связи в ней полярных молекул воды.

После термообработки по режиму № 2 (температура 80 °С, без изотермической выдержки) значения прочности цементного камня ниже, чем при обработке с изотермической выдержкой. Особенно это проявляется в первые сроки твердения (3, 7 суток) после тепловлажностной обработки (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Изменение прочности и диэлектрических свойств образцов цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режиму № 2 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; без изотермической выдержки)

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	38	45,6	51,6	57,9
Диэлектрическая проницаемость	28,7	26,8	25,9	25,0
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,824	0,788	0,753	0,732
Добротность	27,5	30	32	33,7

Следует отметить, что диэлектрические свойства образцов цементного камня при твердении после термообработки по режимам № 1 и № 2 практически одинаковы, то есть такая степень связывания полярных молекул воды в структуре цементного камня достигается самим нагревом до 80 °С. Различие значений механической прочности обусловлено, по-видимому, физическими процессами, способствующими упрочнению структуры: сращивание кристаллов, перекристаллизация новообразований. При этом значения механической прочности цементного камня, твердевшего по указанным режимам, после 14 и 28 суток близки между собой.

Снижение температуры тепловлажностной обработки цементного камня, даже при увеличении длительности изотермической выдержки (режим № 3: температура 50 °С; изотермическая выдержка 11 часов) приводит к уменьшению прочности цементного камня (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Изменение прочности и диэлектрических свойств образцов цементного камня при твердении после тепловлажностной обработки по режиму № 3 (Т = 50 °С; изотермическая выдержка 11 часов)

Свойства	Время твердения, сутки			
	3	7	14	28
Прочность при сжатию, МПа	20,5	34,9	48,3	51,4
Диэлектрическая проницаемость	36,3	38,6	30,6	29,2
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,810	0,773	0,751	0,723
Добротность	23,2	22,4	29,5	30,2

Таким образом, при гидратационном твердении цементного камня после тепловлажностной обработки наряду с повышением его механической прочности происходит изменение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь), определяемых упорядоченностью структуры и степенью энергетических связей в ней полярных молекул воды.

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.

На рисунке 4.5 представлена корреляционная зависимость «прочность при сжатию ($R_{сж}$) - добротность (Q)» для образцов цементного камня. Для ее построения взяты данные из таблиц 4.1-4.4, которые затем сведены в обобщенную таблицу 4.5.

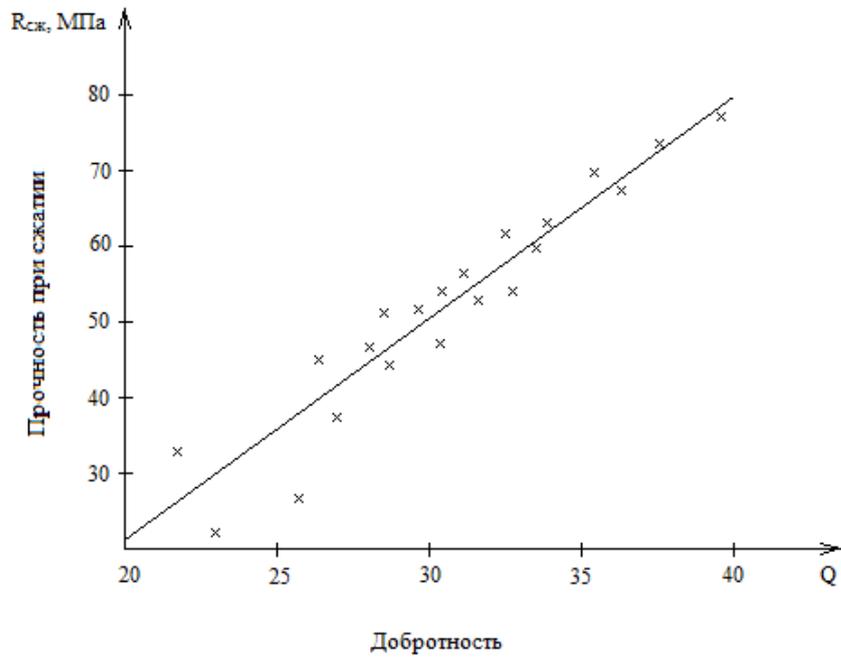


Рисунок 4.5 – Корреляционная зависимость «прочность при сжатии-добротность»
для образцов цементного камня

Таблица 4.5 – Прочность при сжатии образцов и добротность цементного камня

Прочность при сжатии, R _{сж} , МПа	Добротность, Q
37,2	26,0
40,0	27,0
50,9	31,0
70,0	38,0
46,0	29,2
51,0	31,4
56,0	32,9
59,0	34,0
29,6	23,2
27,4	22,4
46,8	29,5
48,7	30,2
41,3	27,5
48,1	30,0
53,6	32,0
58,2	33,7

Полученная линейная зависимость описывается следующим уравнением регрессии:

$$R_{сж} = - 33,7 + 2,73 Q \quad (4.1)$$

Вычисленный коэффициент корреляции r_{XY} равен 0,89.

Установленные экспериментально в результате выполненной работы корреляционные связи между диэлектрическими и структурно-прочностными характеристиками соответствуют общим представлениям о взаимосвязи вышеуказанных свойств со структурно-фазовым состоянием материалов (рисунок 4.6).

Для определения изменения структуры цементного камня в результате тепловлажностной обработки проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы.

4.3 Исследование структуры образцов цементного камня, твердевшего в нормальных условиях и после тепловлажностной обработки

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы проведены на образцах цементного камня, твердевших в течение 3 и 28 суток в нормальных условиях и после тепловлажностной обработки. Тепловлажностная обработка осуществлена по режиму: подъём температуры до 80 °С в течение 3 часов, изотермическая выдержка при 80 °С – 7 часов, охлаждение – 3 часа (режим № 1 в разделе 4.2).

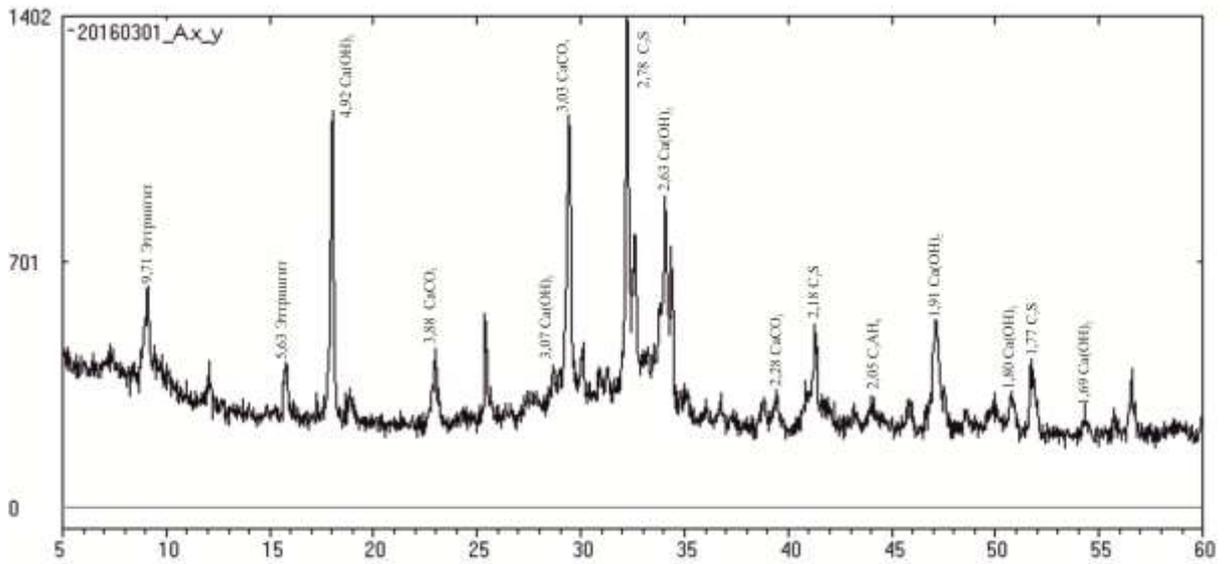
4.3.1 Результаты рентгенофазового анализа

Дифрактограммы образцов цементного камня, твердевшего в течение 3 суток при нормальных условиях и после тепловлажностной обработки, приведены

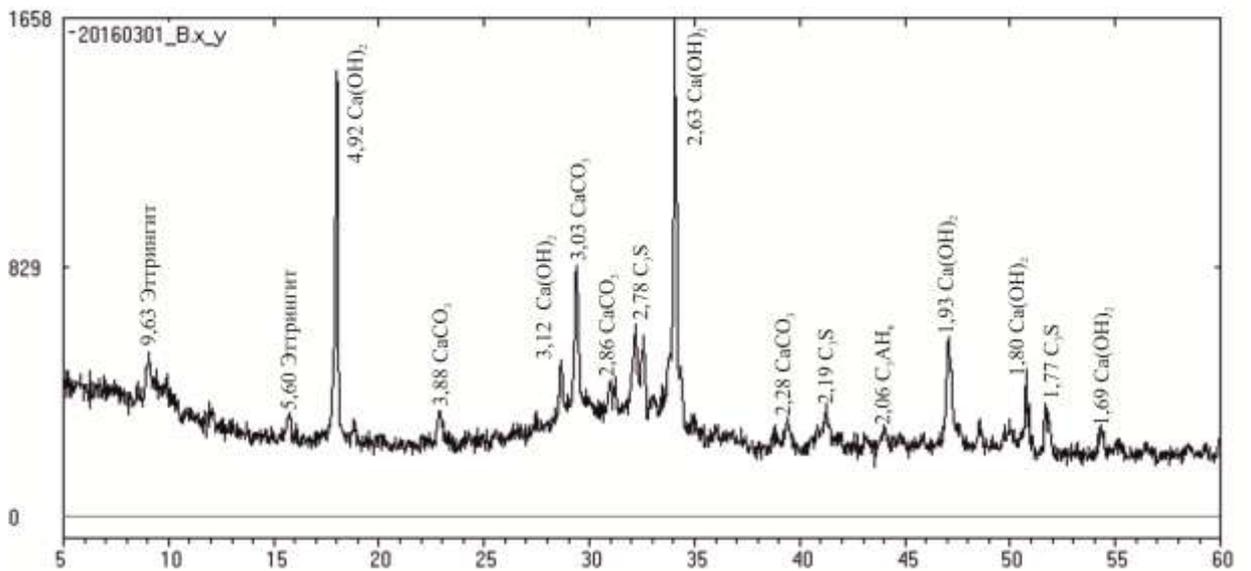
на рисунках 4.6 и 4.7. Их расшифровка указана в Приложении 3 (таблицы П.8 – П.11).

Интенсивность рефлексов, соответствующих различным соединениям, указана в таблице 4.6. В ней приведены относительные интенсивности рефлексов C_3S , C_2S , $Ca(OH)_2$, этtringита. Рефлексы других минералов (C_3S , C_4AF), а также образовавшихся гидратов малы, практически неотличимы от фона. В таблице 4.6 и далее в тексте межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10} м.

Как следует из полученных результатов, тепловлажностная обработка приводит к значительному снижению интенсивности рефлексов основных клинкерных минералов C_3S и β - C_2S по сравнению с образцом без ТВО. В то же время существенно повышается интенсивность рефлексов, соответствующих портландиту $Ca(OH)_2$.



а) Твердение при нормальных условиях



б) Твердение после тепловлажностной обработки

Рисунок 4.6 – Дифрактограммы образцов цементного камня, твердевших в течение 3 суток в нормальных условиях (а) и после тепловлажностной обработки (б)

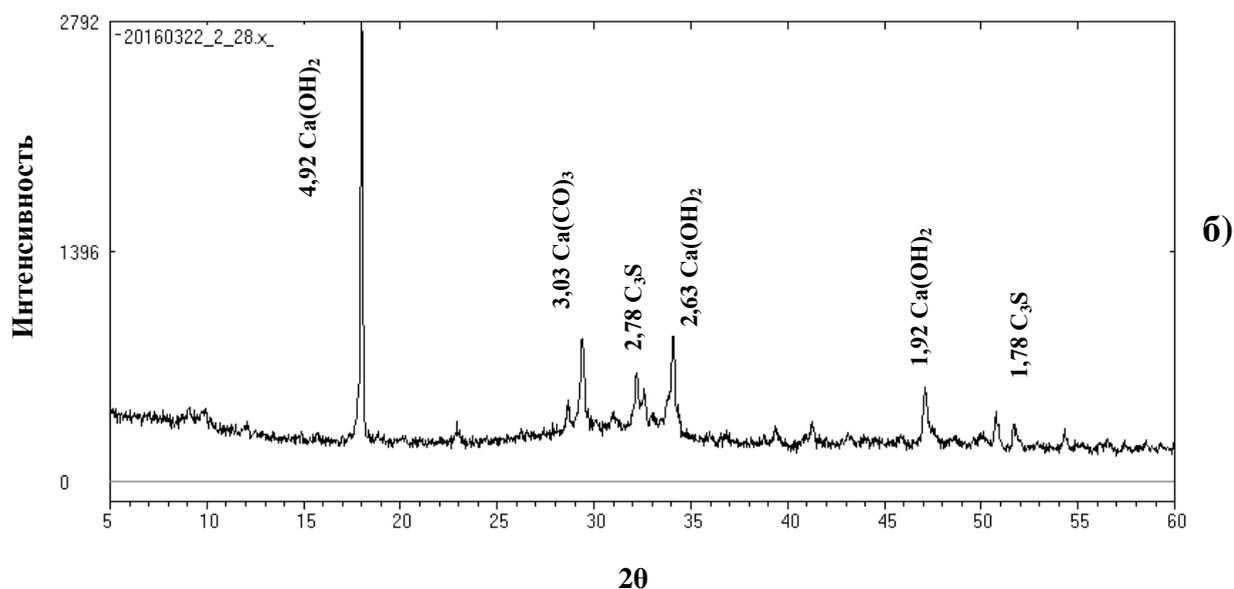
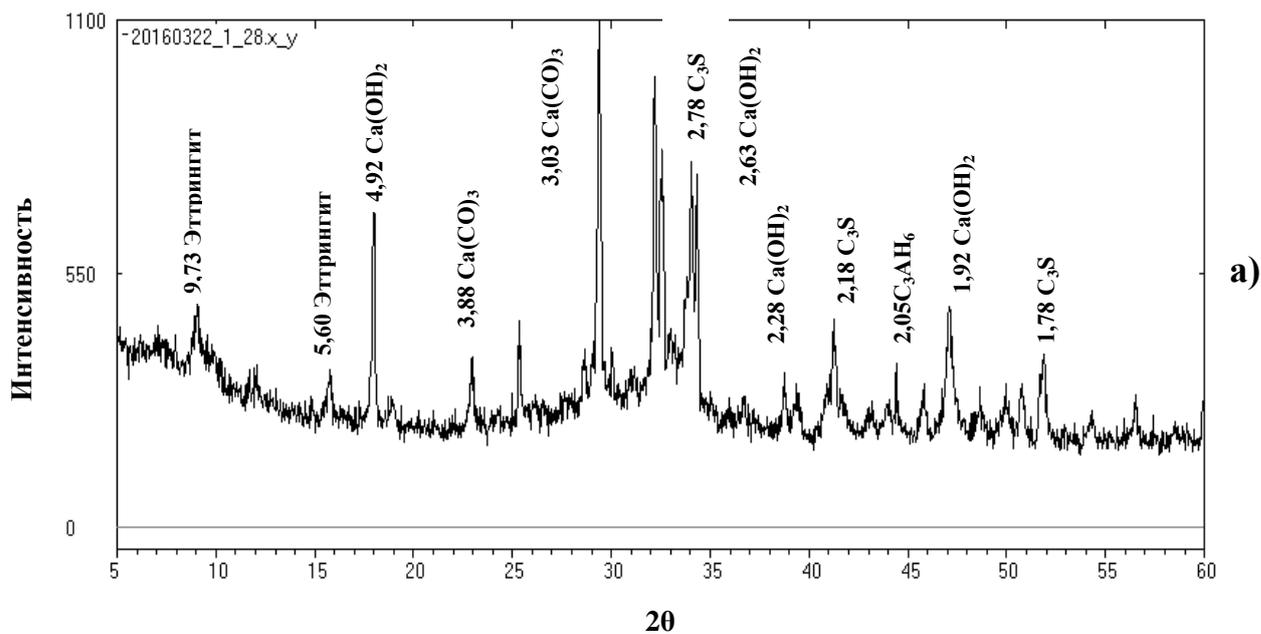


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы образцов цементного камня, твердевших в течение 28 суток в нормальных условиях (а) и после тепловлажностной обработки (б).

Интенсивность рефлексов этtringита выше у образцов, твердевших в нормальных условиях (таблица 4.6).

После 28 суток твердения эти особенности в основном сохраняются (рисунок 4.7). У образцов, твердевших в нормальных условиях, интенсивность рефлексов C_3S ($d/n = 2,776; 2,608; 2,606 \cdot 10^{-10}$ м) уменьшается по сравнению с тремя сут-

ками твердения вследствие гидратационных процессов. Такая же закономерность прослеживается с интенсивностью рефлексов β - C_2S ($d/n = 2,609; 2,149 \cdot 10^{-10}$ м). Интенсивность рефлексов портландита ($d/n = 4,9; 2,628 \cdot 10^{-10}$ м) у образцов, твердевших в нормальных условиях в течение 28 суток, снижается по сравнению с образцами, твердевшими в течение 3 суток. Аналогичные изменения наблюдаются у рефлексов, соответствующих этtringиту ($d/n = 9,73; 3,88; 3,48; 3,94; 2,209 \cdot 10^{-10}$ м).

Таблица 4.6 - Интенсивность рефлексов (отн. ед.) соединений на дифрактограммах образцов, твердевших в течение 3 и 28 суток в нормальных условиях (н.у.) и после тепловлажностной обработки (ТВО).

Соединение	Рефлексы $\frac{d}{n}, 10^{-10}$ м	Время и условия твердения			
		3 суток		28 суток	
		н.у.	после ТВО	н.у.	после ТВО
C_3S	3,039 с.	808	422	898	652
	2,776 о.с.	1186	420	778	348
	2,608 с.	624	204	595	378
	2,748 с.	528	261	261	192
β - C_2S	2,748 с.	564	384	690	348
	2,609 с.	528	284	269	192
	2,149 с.	314	117	260	163
$Ca(OH)_2$	4,9 о.с.	903	1240	506	256
	3,1 ср.	177	300	184	276
	2,628 с.	674	1441	620	792
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ (этtringит)	9,73 ср.	292	182	249	120
	3,88 ср.	227	128	167	141
	3,48 ср.	329	66	245	102
	3,24 ср.	108	128	-	108
	2,209 с.	314	115	122	135

Примечание: интенсивность рефлексов по справочным данным: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя.

У образцов, твердевших после тепловлажностной обработки в течение 28 суток, по сравнению с образцами, твердевшими в течение 3 суток, заметно снижа-

ется интенсивность рефлексов C_2S ($d/n = 2,748$ и $2,609 \cdot 10^{-10}$ м). Интенсивность рефлексов C_3S ($d/n = 2,748$ и $2,609 \cdot 10^{-10}$ м) также снижается.

Судя по самому интенсивному рефлексу 4,9, количество портландита $Ca(OH)_2$ после 28 суток возрастает по сравнению с 3 сутками твердения после тепловлажностной обработки. Вместе с тем интенсивность других рефлексов ($d/n = 3,1; 2,628 \cdot 10^{-10}$ м) снижается.

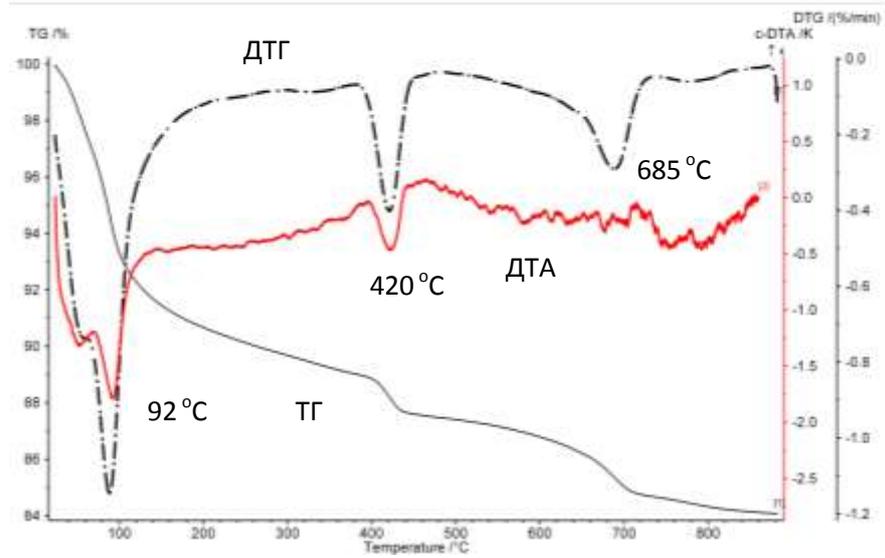
Следует отметить, что интенсивность рефлексов этtringита ($d/n = 9,73; 3,88; 3,48; 3,24; 2,203 \cdot 10^{-10}$ м) меньше у образцов после тепловлажностной обработки.

Таким образом, полученные результаты показывают более глубокую гидратацию минералов портландцемента в случае тепловлажностной обработки по сравнению с твердением в нормальных условиях. Эта гидратация сопровождается уменьшением интенсивности рефлексов основных клинкерных минералов C_3S и C_2S и увеличением интенсивности рефлексов портландита $Ca(OH)_2$.

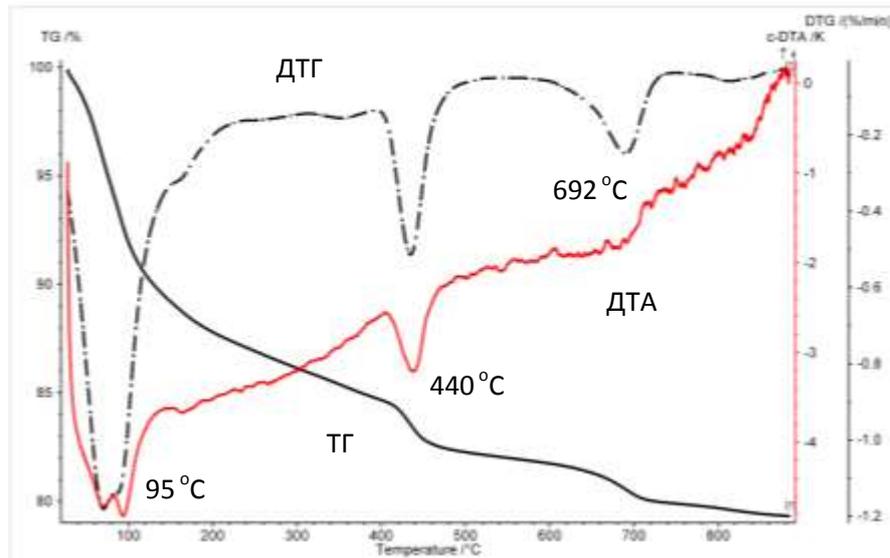
4.3.2 Результаты термического анализа

Результаты дифференциально-термического анализа образцов приведены на рисунках 4.8, 4.9 и в таблице 4.7.

Эндоэффекты при температуре 40-70 и 86-95 °С обусловлены усилением адсорбционно связанной воды. Эндоэффект при 420-448 °С соответствует разложению портландцемента. Эндоэффект при 640-698 °С, вероятно, связан с разложением вторичного карбоната кальция. У образцов, твердевших в течение 28 суток, этот эндоэффект сдвоен. Возможно, это обусловлено ступенчатым протеканием декарбонизации. У образцов, твердевших в течение 28 суток, проявляется эндоэффект при температуре 800-810 °С. Он связан с разложением новообразований в цементном камне.

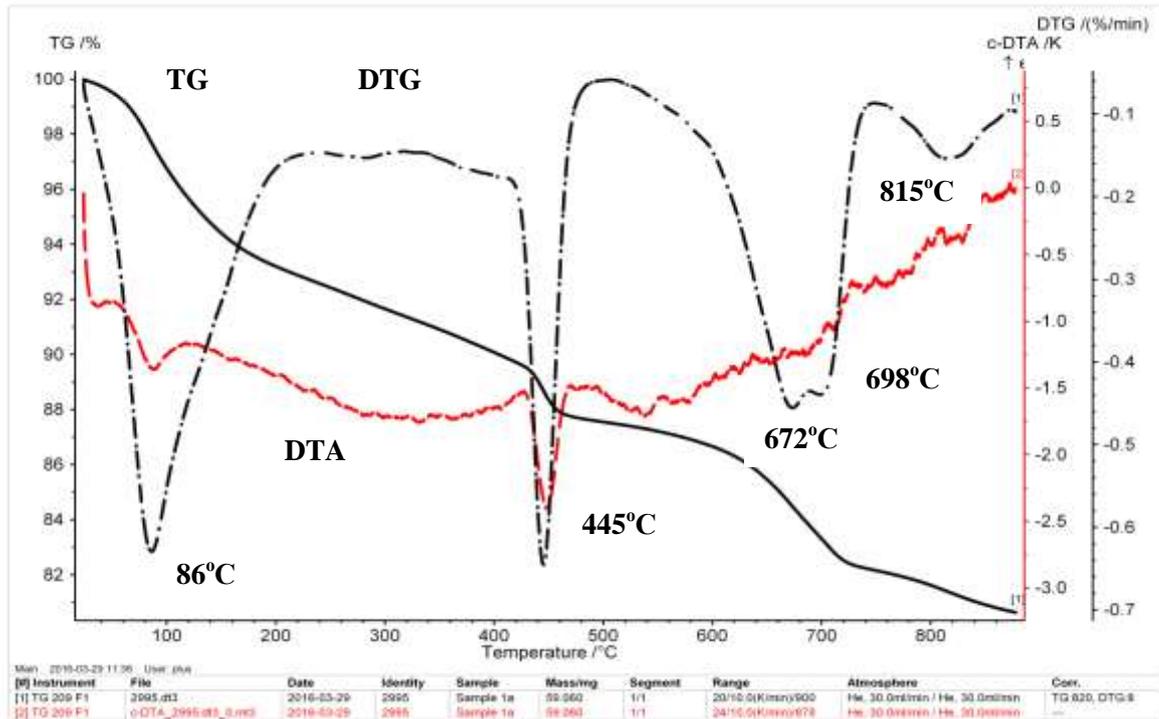


а)

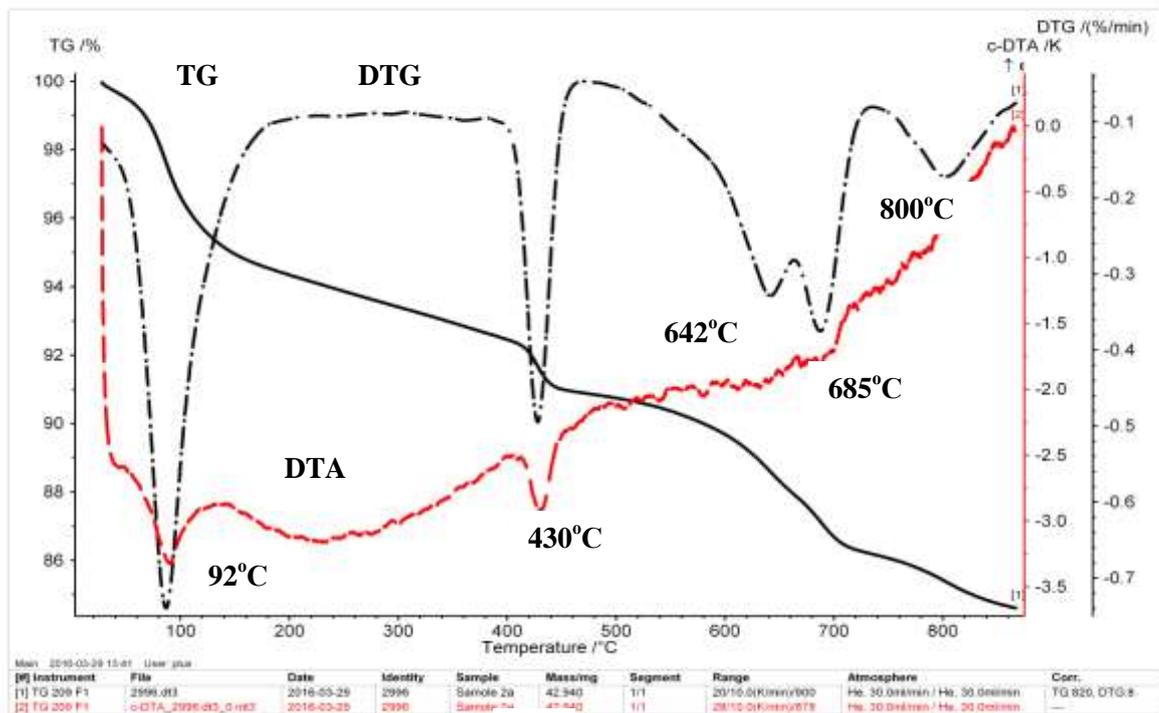


б)

Рисунок 4.8 – Дериватограммы образцов цементного камня, твердевших в течение 3 суток в нормальных условиях (а) и после тепловлажностной обработки (б)



а)



б)

Рисунок 4.9 – Дериватограммы образцов цементного камня, твердевших в течение 28 суток в нормальных условиях (а) и после тепловлажностной обработки (б)

Таблица 4.7 - Температуры эндоэффектов (T , $^{\circ}\text{C}$) и изменение массы образцов (Δm , %), твердевших в течение 3 и 28 суток в нормальных условиях (н.у.) и после тепловлажностной обработки (ТВО)

Время твердения, сут.	Условия твердения образцов	Номер эффекта									
		1		2		3		4		5	
		$T, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m, \%$								
3	При н.у.	55	2,9	92	4,03	420	1,37	689	1,66	-	-
	После ТВО	70	5,05	95	3,6	440	2,16	692	1,62	-	-
28	При н.у.	43	0,5	92	4,5	430	1,4	642; 685	3,7	800	1,6
	После ТВО	40	0,5	86	3,9	445	1,7	672; 698	4,3	810	1,3

Сопоставляя результаты анализа образцов, прошедших тепловлажностную обработку и не проходивших её, можно отметить следующее. У образцов, твердевших в течение 3 суток после тепловлажностной обработки (рисунок 4.8) наблюдается более высокая потеря массы в интервале $55-99^{\circ}\text{C}$. Повышена потеря массы и в области $420-440^{\circ}\text{C}$ (с 1,37 до 2,16%). При этом температура эндоэффекта у таких образцов (440°C) более высокая, чем у образцов без тепловлажностной обработки. Это свидетельствует о большом количестве портландита и его более прочной структуре. В случае образцов, прошедших тепловлажностную обработку, температура эндоэффектов и потеря массы образцов в области около 690°C практически одинакова как у образцов после тепловлажностной обработки, так и без неё. Общая потеря массы больше в случае образцов, прошедших тепловлажностную обработку – 20,5 % по сравнению с 16 % без такой обработки. Этот результат обусловлен большей потерей массы при разложении портландита и удалении адсорбированной воды и свидетельствует о большей степени гидратации цемента.

По дериватограммам образцов, твердевших в течение 28 суток, можно отметить следующее. Температура эндоэффектов и потери массы в области, соответствующей удалению адсорбированной воды, примерно одинаковы как в случае образцов, прошедших тепловлажностную обработку, так и без неё.

В области, соответствующей разложению портландита, потери массы и температура эндоэффектов больше у образцов, прошедших тепловлажностную обработку (ТВО). Этот результат аналогичен отмеченному выше для образцов цементного камня, твердевших в течение 3 суток и свидетельствует о большем содержании портландита и его более прочной структуре в образцах после ТВО.

В области разложения вторичного карбоната кальция потери массы и температуры эндоэффектов выше у образцов после ТВО. Этот результат обусловлен вышеотмеченным большим содержанием портландита и его более прочной структурой у образцов цементного камня после ТВО.

В области 800-810 °С потери массы у образцов без ТВО больше, чем у образцов, прошедших такую обработку. Это может свидетельствовать о большем количестве новообразований.

4.3.3 Обсуждение результатов

Сопоставим рассмотренные в разделах 4.4.1 и 4.4.2 изменения структуры и свойств со значениями прочности и диэлектрических свойств цементного камня, приведёнными в разделах 4.1 и 4.2.

В процессе тепловлажностной обработки образцов цементного камня значительно ускоряется взаимодействие клинкерных минералов с водой. Это проявляется, как отмечено выше, в снижении интенсивности рефлексов C_3S и C_2S и увеличении их у $Ca(OH)_2$ по сравнению с образцами без ТВО. Прочность цементного камня при твердении в течение 3 суток после ТВО составляет 54,3 МПа, у образцов без ТВО прочность равна 24,9 МПа. Этому соответствуют значения диэлектрических свойств при частоте 1,5 МГц. Так, у образцов с ТВО $\varepsilon = 29,2$, $tg\delta = 0,735$. У образцов без ТВО $\varepsilon = 34,3$, $tg\delta = 0,714$. То есть тепловлажностная обработка способствует более глубокой гидратации цемента, интенсивному связыванию молекул воды в его структуре, что и проявляется в меньшем уровне диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

В процессе твердения в течение 28 суток в нормальных условиях происходит дальнейшее связывание воды в составе кристаллогидратов и совершенствование структуры цементного камня. При этом прочность образцов, прошедших тепловлажностную обработку, возрастает до 60,1 МПа, диэлектрическая проницаемость снижается до 25,4, а $\text{tg}\delta$ до 0,179.

Такое развитие процесса гидратационного твердения сопровождается снижением интенсивности рефлексов C_3S и C_2S (таблица 4.6).

Значительные изменения структуры цементного камня (таблицы 4.6, 4.7) происходят у образцов, твердевших в течение 28 суток без предварительной тепловлажностной обработки. При этом прочность образцов цементного камня повышается до величины 62,6 МПа, превышающей соответствующее значение у образцов с ТВО, а диэлектрические свойства ($\epsilon = 24,5$, $\text{tg}\delta = 0,669$) имеют соответственно более низкие значения.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что высокая прочность цементного камня при твердении в нормальных условиях, по сравнению с образцами, прошедшими ТВО, достигается при меньшем уровне гидратации и содержании портландита. Это проявляется при сопоставлении рефлексов C_3S , C_2S и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вследствие этого, возможность дальнейшего совершенствования структуры сохраняется более высокой у образцов без тепловлажностной обработки.

Таким образом, диэлькометрический анализ позволяет оценить качество цементного камня и бетона без проведения трудоёмких дорогостоящих испытаний и использования сложного оборудования.

4.4 Определение возраста бетона методом высокочастотного диэлькометрического контроля

Бетон представляет собой систему, включающую крупный и мелкий заполнители и цементный камень.

Крупный заполнитель бетона – природный щебень и мелкий заполнитель (обычно кварцевый песок) имеют невысокое значение ε (менее 10) и малые диэлектрические потери ($\operatorname{tg}\delta$). Так, в работе [122] приведены следующие значения диэлектрической проницаемости (ε): кристаллический кварц – 3,8-4,7, мрамор – 8,5-14. В работе [90] указаны значения диэлектрических свойств на частоте 10^6 Гц при температуре 25°C : мрамор – $\varepsilon = 9,07$, $\operatorname{tg}\delta = 0,011$, стекло с содержанием 96 % SiO_2 – $\varepsilon = 3,65$, $\operatorname{tg}\delta = 0,0004$. Эти их свойства остаются с течением времени неизменными. Изменяются диэлектрические свойства цементного камня в составе бетона. Как показано выше, по мере увеличения длительности твердения $\operatorname{tg}\delta$ и ε цементного камня существенно снижаются. Это приводит к соответствующему изменению свойств бетона в целом.

Для систем, включающих два компонента, справедливы следующие закономерности. В соответствии с формулой Лихтенеккера [89]:

$$\ln \varepsilon = x \ln \varepsilon_1 + (1-x) \ln \varepsilon_2, \quad (4.2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость системы в целом, ε_1 и ε_2 – значения диэлектрической проницаемости первого и второго компонентов, x – объёмная концентрация первого компонента.

Для диэлектрических потерь в соответствии с формулой Г. И. Сканави [89]:

$$\operatorname{tg} \delta = x \operatorname{tg} \delta_1 + (1-x) \operatorname{tg} \delta_2, \quad (4.3)$$

В процессе твердения в нормальных условиях прослеживается снижение значений $\operatorname{tg}\delta$ и ε образцов цементного камня. Это обусловлено увеличением прочности связи полярных молекул воды и совершенствованием структуры цементного камня. Процесс сопровождается повышением прочности при сжатии.

При длительном твердении цемента (в течение нескольких лет) процесс упрочнения структуры продолжается [119]. Диэлькометрический контроль в данном случае может позволить определить возраст цементного камня и возраст изготавливаемого из него бетона. Вследствие малого значения ёмкости образцов бетона ошибка может быть большой в расчёте тангенса угла диэлектрических потерь по формуле (2.1) и диэлектрической проницаемости по формуле (2.2). В данном слу-

чае при построении градуировочной кривой корректно использовать непосредственно измеряемые величины – добротность контура, содержащего испытуемый образец (Q_2) (таблица 4.8, рисунок 4.10).

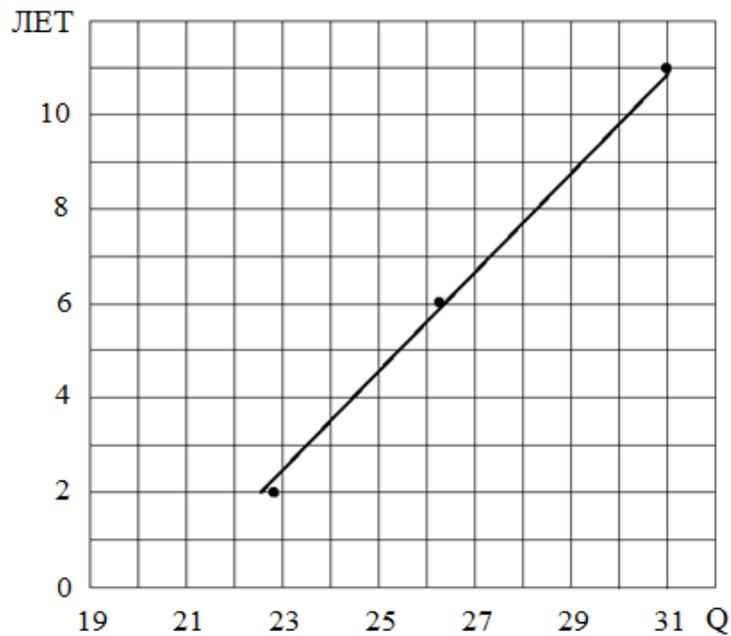


Рисунок 4.10 - Градуировочная кривая для определения возраста тяжёлого бетона по значению добротности (Q) образцов.

Уравнение линейной зависимости «возраст бетона – добротность» следующего вида:

$$V_6 = -23,04 + 1,098 Q, \quad (4.4)$$

где V_6 – возраст бетона, Q – добротность образцов бетона.

Таблица 4.8 - Добротность измерительного контура с образцом при различном возрасте тяжёлого бетона

Возраст бетона, лет	0,06	2	6	11
Добротность контура, $f = 1,5$ МГц	19,1	22,8	26,4	31

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

Таким образом, на основе диэлектрических измерений и построении градуировочной зависимости можно определять возраст тяжёлого бетона, что необходимо, например, в арбитражных целях, оценке необходимости ремонта и т.д.

4.5 Оценка качества бетона строительных объектов методом высокочастотной диэлькометрии

Высокочастотный диэлькометрический метод использован для оценки качества бетона ряда строящихся и действующих зданий в г. Новосибирске и Новосибирской области.

В работе проведена физико-химическая экспертиза образцов бетонных полов, выполненных на объекте «Распределительный центр в г. Обь» Новосибирской области.

Для проведения комплексных исследований свойств бетона наливных полов, на объекте отобраны методом алмазного бурения пробы-керны полов. Состав и плотность проб бетона приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Состав и плотность проб бетона

№ пробы	ρ_m , г/см ³	Ц, кг	Щ, кг	П, кг	CaCO ₃
1	2,38	389	1085	906	32,57
2	2,35	376	1070	904	29,36
4	2,51	396	1143	971	13,73
5	2,42	380	1100	940	32,95

Крупный заполнитель бетона представлен изверженными силикатными породами, марка которых составляет 800 и осадочными карбонатными породами с маркой 300, зерна которых белеют при прокаливании. Данные химического анализа (таблица 4.10) свидетельствуют, что применённые бетоны содержат повышенную долю слабых карбонатных пород.

Таблица 4.10 - Результаты химического анализа проб бетона

№ пробы	Содержание гидратной воды, %	п.п.п., %	CaO, %	SiO ₂ , %	CaCO ₃ , %	Содержание цемента по SiO ₂ , %	Содержание цемента по CaO, %
1	9,70	16,83	13,36	4,12	32,57	16,36	16,80
2	7,53	15,42	13,03	4,02	29,36	16,00	16,90
4	5,26	8,54	12,72	3,92	13,76	15,80	15,73
5	7,65	17,00	13,00	4,10	32,95	15,73	16,10

Для оценки свойств цементного камня и бетона в работе использован метод высокочастотной диэлькометрии (частота 30 МГц, $T = 20^{\circ}\text{C}$). На образцы бетона наносились графитовые электроды, проводилось определение добротности и ёмкости измерительного контура с образцом и без него. По полученным результатам рассчитывался тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), характеризующий степень связанности воды в составе цементного камня (бетона) и упорядоченность его структуры.

Молекулы воды обладают большим дипольным моментом, вследствие чего вода имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon=80$). Крупный и мелкий заполнители имеют гораздо меньшее значение диэлектрической проницаемости и малые диэлектрические потери. Таким образом, по значению добротности образца и тангенса угла диэлектрических потерь можно установить степень связанности воды и упорядоченность структуры новообразований цементного камня. Чем выше уровень добротности образца при высоких частотах и меньше $\text{tg}\delta$, тем полнее прошёл процесс гидратации цементного камня и тем совершеннее структура цементного камня.

Свойства измерительного контура на частоте 30 МГц: добротность $Q_1 - 38$, ёмкость $C_1 = 41$ пФ.

Диэлектрические свойства образцов бетона приведены в таблице 4.11. Q_2 и C_2 – добротность и ёмкость контура с образцом бетона, ΔQ и ΔC – измене-

ние добротности и ёмкости при помещении образцов бетона в измерительный контур, $\text{tg}\delta$ – расчётное значение тангенса угла диэлектрических потерь.

Таблица 4.11 - Диэлектрические свойства образцов (частота 30 МГц)

№ пробы	Q_2	C_2 , пФ	ΔQ	ΔC , пФ	$\text{tg}\delta$
1	11	40,14	27	0,86	3,0749
	14	40,28	24	0,72	2,5689
	15	40,60	13	0,40	4,1360
2	12	40,26	26	0,74	3,1591
	12	40,20	26	0,80	2,9221
	14	40,42	24	0,58	3,1890
4	28	40,92	10	0,08	4,8167
5	11	40,42	27	0,58	4,5661

Здесь Q_2 и C_2 – добротность и емкость контура с образцом бетона;

ΔQ и ΔC и изменение добротности и ёмкости при помещении образцов бетона в измерительный контур.

Так как значения ΔC во всех случаях малы (меньше 1 пФ), то при оценке диэлектрических свойств бетона целесообразно использовать непосредственно измеряемую величину добротности Q_2 и ΔQ . В случае проб 1, 2 и 4 значение Q_2 , C_2 и ΔQ примерно одинаковы, что соответствует полученным экспериментальным значениям прочности бетона при сжатии и содержанию гидратной воды (таблица 4.10).

Для пробы 3 значение Q_2 значительно больше, а ΔC значительно меньше, чем в других случаях, этому соответствует более высокая прочность бетона (77,6-93,0 МПа) и меньшее количество удаляемой при прокаливании воды, то есть более высокое качество бетона (таблица 4.10).

Проведено диэлькометрическое исследование образцов бетона Линеvского домостроительного комбината из железобетонных панелей кровли жилого дома по адресу: г. Новосибирск, ул. Пролетарская, 2 (блок-секция №3) (таблица 4.12).

Таблица 4.12 - Диэлектрические свойства бетона Линецкого домостроительного комбината (частота 30 МГц)

Q_2	C_2 , пФ	ΔQ	ΔC , пФ	$tg\delta$
23	40,55	15	0,45	1,5637
18	40,44	20	0,56	2,1408
17	40,24	21	0,76	1,7537

Результаты измерений показали высокое качество бетона.

Результаты диэлькометрического анализа бетона ООО «Сибгорстрой» и строительных конструкций возведённой части автостоянки строящегося объекта «Многоквартирный дом с помещениями общественного назначения, подземной автостоянкой и трансформаторной подстанцией по адресу: ул. Кавалерийская, 3/1 (стр.), в Заельцовском районе г. Новосибирска» приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Результаты диэлькометрического анализа проб бетона ООО «Сибгорстрой» (частота 30 МГц)

Q_2	C_2	ΔQ	ΔC	$tg\delta$
9	40,02	29	0,98	3,5476
16	40,50	22	0,50	2,9671
10	40,01	28	0,99	3,0516
14	40,46	24	0,54	3,4252
7	39,80	31	1,20	3,9818
9	40,14	29	0,86	4,0426
7	39,86	31	1,14	4,1914
14	40,70	24	0,30	6,1654

В этом случае можно отметить нестабильность результатов, а так же высокие значения ΔQ , ΔC и $tg\delta$ образцов бетона. Это может быть обусловлено отклонениями в технологии его получения.

Таким образом, высокочастотный диэлькометрический анализ (в данном случае на частоте 30 МГц) может быть эффективно использован для оценки каче-

ства бетона. При этом не требуется строгое соблюдение геометрической формы образцов.

4.6 Реализация результатов работы

На основе полученных результатов разработаны и утверждены нормативные материалы по реализации результатов работы:

1. «Инструкция по определению возраста тяжёлого бетона диэлькометрическим методом» (Приложение 4);
2. «Инструкция по определению оптимального количества добавок к цементу» (Приложение 5).

Результаты работы приняты к внедрению на Куйбышевском заводе железобетонных изделий, г. Куйбышев Новосибирской области.

По результатам работы подана заявка на получение патента РФ «Метод определения возраста строительных материалов, содержащих портландцемент».

Основные результаты исследования опубликованы в работах [122-135].

4.7 Выводы по главе 4

1. Высокочастотным диэлькометрическим анализом ($f = 1,5$ МГц) установлено, что по мере твердения цементного камня, сопровождаемого энергетическим изменением состояния полярных молекул воды и упорядочиванием структуры, происходит уменьшение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Изменение этих свойств находится в корреляционной зависимости с прочностью при сжатии цементного камня.

2. При твердении цементного камня в нормальных условиях в интервале от 3 до 7 суток диэлектрические свойства изменяются незначительно, то есть энергетическое состояние полярных молекул воды, способность их к ориентации в высокочастотном поле остаётся практически неизменной. Вместе с тем, прочность

при сжатии значительно увеличивается (с 24,9 до 46,5 МПа), что является, по видимому, следствием протекания физических процессов, таких как сращивание кристаллов, перекристаллизация новообразований.

3. При твердении в нормальных условиях в интервале от 7 до 14 суток существенно уменьшается диэлектрическая проницаемость и возрастает добротность образца цементного камня. Прочность образцов возрастает с 34,9 до 48,3 МПа, то есть процесс упрочнения сопровождается усилением энергетической связи молекул воды в структуре цементного камня.

4. В интервале от 14 до 20 суток твердения в нормальных условиях происходит дальнейшее повышение прочности цементного камня. При этом диэлектрическая проницаемость уменьшается, а добротность образцов повышается, однако значительно меньше, чем в интервале от 7 до 14 суток твердения.

5. После тепловлажностной обработки при температуре 80 °С диэлектрические свойства цементного камня практически одинаковы как в случае изотермической выдержки при максимальной температуре в течение 7 часов, так и без такой выдержки. Однако, прочность при сжатии образцов значительно выше в первом случае при последующем твердении в течение 3 и 7 суток. Таким образом, степень связывания полярных молекул воды в структуре цементного камня определяется самим нагревом до 80 °С. Различие в значениях механической прочности образцов цементного камня обусловлено, очевидно, физическими процессами, способствующими упрочнению его структуры при изотермической выдержке.

6. Снижение температуры тепловлажностной обработки до 50 °С даже при увеличении длительности изотермической выдержки приводит к значительному снижению прочности при сжатии цементных образцов. При этом диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери повышены.

7. У образцов, прошедших тепловлажностную обработку, значение прочности при сжатии значительно меньше при равных сроках дальнейшего твердения, чем у образцов, твердевших в нормальных условиях. При равных значениях прочности образцов, твердевших после термообработки, упорядоченность струк-

туры и связь в ней полярных молекул воды меньше, чем после твердения в нормальных условиях, что проявляется в значениях диэлектрических свойств.

8. Корреляционная связь между диэлектрическими свойствами и прочностью при сжатии цементного камня может служить основой для определения оптимальных режимов тепловлажностной обработки и неразрушающего метода оценки механической прочности цементных материалов по результатам диэлькометрического анализа.

9. Так как диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери крупного и мелкого заполнителя бетона значительно меньше, чем у цементного камня и неизменны со временем, диэлькометрический анализ позволяет определять возраст бетона, для чего используется зависимость диэлектрических свойств образцов бетона от его возраста.

10. На основе полученных результатов составлены и утверждены нормативные документы по определению возраста тяжёлого бетона и определению оптимального количества добавки к цементу. Проведено арбитражное определение возраста бетона строительного объекта г. Новосибирска. Метод высокочастотной диэлькометрии использован для оценки качества бетона ряда строительных объектов г. Новосибирска и Новосибирской области.

11. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для достижения сформулированной цели и решения поставленных задач согласно принятой методологии работы по разработке методики оптимизации количества вводимых в портландцемент добавок и технологических режимов твердения цементного бетона на основе корреляционных связей диэлектрических параметров концентрированных цементных суспензий и цементного камня с их механическими свойствами в работе были выполнены следующие исследования:

- осуществлен анализ минералогического состава и дисперсности портландцемента производства АО «Искитимцемент» (Новосибирская обл.) марок ПЦ 400 Д20 и ПЦ 500 Д20, а также вводимых минеральных добавок: волластонита (рудник «Веселый», Алтайский край), диабазовой муки производства ООО «Диабаз» (Новосибирская обл.), известняковой муки производства ОАО «ИскитимИзвесть» (Новосибирская обл.);

- разработана специальная измерительная ячейка и методика для измерения диэлектрических параметров (диэлектрических (цементного теста) и цементного камня с применением измерителя Tesla BM-560;

- изучены процессы взаимодействия в системах «цемент-вода», «волластонит-вода» в непрерывном временном режиме в течение 7 часов;

- измерены диэлектрические параметры цементных суспензий с различным содержанием минеральных добавок (волластонита, диабазы, известняка).

В результате выполненного исследования были установлены наиболее важные научные факты, состоящие в том, что процессы адсорбции, гидратации в концентрированных цементных суспензиях в начальный период после затворения портландцемента водой в течение 60-120 минут проявляются в снижении диэлектрических потерь системы «цемент-вода». Это может быть связано с последовательным изменением состояния воды (полярного диэлектрика) от свободного к сорбированному и химически связанному в структурах гидросиликатов кальция.

При этом диэлектрическая проницаемость исследуемых систем оказалась менее структурно-чувствительным показателем протекающих процессов.

Диэлектрические потери (добротность), как высоко структурно-чувствительный показатель, четко реагируют на введение в цементные суспензии минеральных добавок. При этом наблюдаются характерные зависимости (минимумы диэлектрических потерь) при оптимальном содержании минеральной добавки, при котором достигается максимальная прочность цементного камня. Такая корреляционная связь между зависимостью диэлектрических потерь от содержания добавки с аналогичной зависимостью прочности цементного камня от количества добавки позволяет рассматривать диэлькометрию как оперативный и объективный метод контроля качества цементных материалов уже на начальной стадии твердения.

На временной зависимости диэлектрических характеристик выявлено, что процессы фазообразования при твердении и формировании структуры цементного камня в нормальных температурно-влажностных условиях происходят по логарифмической зависимости в две стадии с различными скоростями. На первой стадии (до 8 суток) уменьшение диэлектрических потерь в 3-5 раз больше, чем на второй стадии (до 28 суток).

Установленные корреляционные связи между диэлектрическими потерями и механическими прочностными свойствами цементного бетона обусловлены их единой природой, которая определяется, в основном, энергетическим состоянием молекул воды и упорядоченностью структуры цементного камня. Эти взаимосвязи составляют основу методики по выбору оптимального количества добавок к портландцементу (дисперсных минералов, электролитов, суперпластификаторов), позволяют определить оптимальные технологические режимы твердения портландцемента, возраст бетона, а также качество портландцемента и цементных бетонов в составе строящихся и эксплуатируемых строительных объектов.

На основе полученных результатов составлены и утверждены нормативные документы по определению возраста тяжёлого бетона и оптимального количества

добавок к портландцементу. По просьбе Следственного комитета РФ по Новосибирской области проведено арбитражное определение возраста бетона строительного объекта г. Новосибирска. Метод высокочастотной диэлькометрии использован для оценки качества бетона ряда строительных объектов г. Новосибирска и Новосибирской области. Результаты работы приняты к внедрению на Куйбышевском заводе железобетонных изделий, г. Куйбышев Новосибирской области.

Таким образом, полученные результаты по временным и концентрационным зависимостям диэлектрических параметров концентрированных цементных суспензий и цементных бетонов, установленные корреляционные связи между диэлектрическими и механическими прочностными свойствами могут быть рекомендованы для совершенствования составов и технологии цементного бетона с применением высокочастотной диэлькометрии.

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 диэлектрические 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. Это подтверждает, что в системе «цемент-керосин» отсутствуют гидратационные процессы и поэтому ее диэлектрическое состояние остается неизменным.

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 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. Увеличение количества добавки диабаза до 7 % мас. вызывает более существенный рост диэлектрических потерь. Фиксируемое различное изменение диэлектрических потерь от количества вводимой добавки коррелирует с ранее установленной концентрационной зависимостью прочности образцов.

6. Ранее установленные концентрационные оптимумы по количеству вводимого суперпластификатора марки С-3 (0,5 % мас.) и электролита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (7 % 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, электролита) и выборе рациональных режимов тепловлажностной обработки однозначно свидетельствуют о существовании корреляционной связи диэлькометрических 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 мате-

риалов (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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mchedlov-Petrosyan O. P. Energetic state and diagnostics of cement materials / O. P. Mchedlov-Petrosyan, V. L. Chernyavski // *Cemento*. – 1993. – Vol. 90. – № 2. – P. 85-92.
2. Бойкова А. И. Изоморфные примеси в решётках клинкерных фаз – главный фактор их химической активации / А. И. Бойкова // *Цемент*. - 1986. - № 9. – С. 3-6.
3. Шабров А. А. Эволюция активных центров в процессе твердения вяжущих веществ / А. А. Шабров, М. С. Гаркави // *Цемент*. - 2000. - № 1. – С. 17-19.
4. Степанова И. Н. Возможность воздействия на активность поверхности цементных минералов / И. Н. Степанова, Л. С. Лукина // *Цемент*. - 1992. - № 6. – С. 75-78.
5. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В. А. Лотов // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. - 2007. – Т. 311. - № 3. – С. 84-88, 141-142.
6. Комохов П. Г. Процессы твердения минеральных вяжущих в аспекте структурной механики бетона / П. Г. Комохов // *Соврем. пробл. строит. материаловед.: 2 Акад. чтения Рос. акад. архит. и строит. наук: Матер. междунар. науч.-техн. конф., [Казань, 1996]. - Казань, 1996. – Ч. 1 – С. 3-8.*
7. Makro-Mikro-Nano - Nanotechnologie fur die Bindemittel- und Betonentwicklung / Middendorf Bernhard // *Betonwerk + Fertigteil-Techn.* - 2005. - Vol. 71. - N 2. - P. 18, 19.
8. Lei Wei Guo. Microstructure and flow behavior of fresh cement paste / Lei Wei Guo, Struble Leslie J. // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1997. - Vol. 80. – N 8. - P. 2021-2028.
9. Girao A.V. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55^o. / A.V. Girao, I. G. Richardson, R. Taylor, R. M. D. Brydson // *Cem. and Concr. Res.* - 2010. - Vol. 40. - N 9. - P. 1350-1359.

10. Fratini Emiliano. Hydration water and microstructure in calcium silicate and aluminate hydrates / Emiliano Fratini, Francesca Ridi, Sow-Hsin Chen, Piero Baglioni // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2006. - Vol. 18. - N 36. - P. 2467-2483.

11. Burge T. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhartens eines Bindemitteln und Abbinde- und Erhartungsbeschleuniger / T. Burge, K. Bosch, D. Mai; Пат. док. 686513. - Sika AG - N 03627/93, заявл. 06.12.93.

12. Pacanovsky John T. Hydration control of cementitious systems / John T. Pacanovsky, Lan Huang, Frank T. Gay, Samy M. Shendy; Пат. док. 5634972. - Sandoz, Ltd – N 596901, заявл. 13.03.96., опубли. 03.06.97.

13. Brabston W. N. Setting control for alkali-activated silicate binders / W. N. Brabston, P. G. Malone, T. S. Poole, J. G. Tom; Пат. док. 5366547. -US Army Corps of Engineers Secretary of the Army N 64998, заявл. 24.05.93., опубли. 22.11.94.

14. Roy S. Investigation of Portland slag cement activated by waterglass / S. Roy, S. Chanda, S. K. Bandopadhyay, S. N. Ghosh // *Cem. and Concr. Res.* -1998. – Vol. 28. – N 7. – P. 1049-1056.

15. Teoreanu Ion. Activation of high aluminous cements for special refractory concretes / Ion Teoreanu, Marcela Muntean // *Rev. roum. chim.* - 1996. - Vol. 41. - N 5-6. - P. 419-425.

16. Кузьменков М. И. Повышение гидравлической активности белитового цемента / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая, А. А. Мечай // *Цемент.* -1998. - N 3. - С. 22-24.

17. Тараканов О. В. Цементные материалы с добавками углеводов / О. В. Тараканов.– Пенза: Изд-во ПГАСА, 2003. -165 с.

18. Федосов С. В. Механоактивация воды затворения цементного теста различными способами / С. В. Федосов, М. В. Акулова, В. А. Падохин [и др.] // 13 Международный семинар АТАМ "Строительные и отделочные материалы. Стандарты 21 века", Новосибирск, 19-21 сент., 2006. - Новосибирск: НГАСУ, 2006. - Т. 2.- С. 217-218.

19. Stefanovic G. Hydration study of mechanically activated mixtures of Portland cement and fly ash / Gordana Stefanovic, Ljubica Cojbasic, Zivko Sekulic, Srdan Matijasevic // J. Serb. Chem. Soc. - 2007. - Vol. 72. - N 6. - P. 591-604.

20. Саркисов Ю. С. Влияние активированной воды на процессы структурообразования цементных систем / Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, А. Н. Еремина // Вестн. СО АН ВШ. - 2005. - N 1. - С. 93-97.

21. Горленко Н. П. Активация жидкости затвердения цементных композиций магнитным и электрическим полями / Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов, А. Н. Еремина, Н. Н. Дебелова // Вестн. Томск. гос. ун-та: Бюл. опер. науч. инф. - 2006. - N 62. - С. 62-78.

22. Степанова И. В. Противоморозные добавки новых типов и особенности твердения бетона при пониженных температурах / И. В. Степанова, А. М. Сычева, Т. В. Смирнова [и др.] // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. - Ростов н/Д: Изд-во Ростов. гос. строит. ун-та, 2002. - С. 330-332, 381.

23. Редкозубов А. А. Структурная активация бетонных смесей / А. А. Редкозубов, Я. Н. Яценко, С. Н. Толмачев.- Харьк. гос. автомоб.-дор. техн. ун-т. - Харьков, 1994. - 9 с.

24. Рутьнов А. А. Математическое описание процесса твердения искусственных строительных конгломератов / А. А. Рутьнов, В. Ю. Новиков // Математические методы в технике и технологиях. - Великий Новгород: Изд-во Новгород. гос. ун-та, 1999. - Т. 5 – С. 162-163.

25. Исследование процесса начальной гидратации и формирования структуры портландцемента [Text]: научное издание / Bao-guo Ma [et al.] // Wuhan ligong daxue xuebao = J. Wuhan Univ. Technol. - 2004. - Vol. 26.- N 7. – С. 17-19.

26. Каушанский. В. Е. Физико-химические основы гидратационной активности портландцемента [Текст]: научное издание / В. Е. Каушанский. - М.: РХТУ, 2009. - 87 с.

27. Рахимбаев Ш. М. Экологичный портландцемент: научное издание / Ш. М. Рахимбаев // Технол. бетонов. - 2010. - N 7-8. - С. 18-19.

28. Плотников В. В. Особенности физико-химического влияния компонентов составов композиционных вяжущих при оптимизации. / В. В. Плотников, А. В. Болтунов, М. А. Федик // Матер. 2-3 междунар. науч.-практич. конф. "Современные проекты, технологии и материалы для строительного, дорожного комплексов и жилищно-коммунального хозяйства", Брянск, 17-18 апр., 2003 и 15-16 апр., 2004. - Брянск: БГИТА, 2005. - С. 69-73.

29. Самченко С. В. Влияние дисперсности глиноземного шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня: научное издание / С. В. Самченко, Д. А. Зорин, И. В. Борисенкова // Техн. и технол. силикатов. -2011. - N 2. - С. 12-14.

30. Shi Hui-sheng Исследование влияния композиционных цементных материалов на стойкость бетона к воздействию Cl: науч. изд. / Hui-sheng Shi, Qiong Wang // Tongji daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Tongji Univ. Natur. Sci. - 2004. - Vol. 32, N 4. - С 490-493.

31. Gesoglu M. Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume: науч. изд. / Mehmet Gesoglu, Erhan Guneyisi, Erdogan Ozbay // Constr. and Build. Mater. - 2009. - Vol. 23.- N 5. – P 1847-1854.

32. Yang Li-yuan Improvement of cement strength by induction method: научное издание / Li-yuan Yang, Zong-shou Lin // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2004.- Vol. 19.- N 2. – P. 79-89.

33. Панина А. А. Волластонит – нетрадиционная минеральная добавка – наполнитель в портландцемент: науч. изд. / А. А. Панина [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. - 2010. - N 8. - С. 377-378.

34. Lee Tzen-Chin Conditioned MSWI ash-slag-mix as a replacement for cement in cement mortar: научное издание / Tzen-Chin Lee, Zong-Syun Li // Constr. and Build. Mater. – 2010.- Vol. 24.- N 6. – P. 970-979.

35. Jadvvga Z. Investigation of peculiarities in the hardening process of portland cements with active additives our of waste: науч. изд. / Jadvvga Zvironaite [fet al.] // Mater. Sci. - 2011. – Vol. 17.- N 1.- P. 73-79.

36. Сузев Н. А. Некоторые свойства бетонов на карбонатном портландцементе: научное издание / Н. А. Сузев, Т. М. Худякова, С. А. Некипелов // Технол. бетонов. - 2009. – N 9-10. - С. 20-22, 94.

37. Makar Jonathan M. Effect of n-CaCO [3] and metakaolin on hydrated Portland cement: науч. изд. / Jonathan M. Makar [et al.] // Adv. Cem. Res. - 2012. – Vol. 24.- N 4. – P. 211-219.

38. Вольф А. В. Характер изменения рН жидкой фазы цементного теста от момента затворения до начала схватывания: науч. изд. / А. В. Вольф, В. К. Козлова, А. А. Лихошерстов // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. - Пенза: ПГУАС, 2010. - С. 59-64.

39. Betontechnische Berichte, 2004-2006: науч. изд. / Verein deutscher Zementwerke e. V % Forschungsinstitut der Zementindustrie, Verein dtsch. Zementwerke, Forschungsinst. Zementind.: ред. Martin Schneider. - 30.- изд.- Dusseldorf: Bau + Techn., 2007.

40. Barauskas Irmantas Influence of carbonated additives on Portland cement hydration in chloride enrivonment: науч. изд. / Irmantas Barauskas, Rimvydas Kaminskas // Adv. Cem. Res. – 2012. - Vol. 24, N 6. – P. 365-372.

41. Yongqi Wei. Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, {27}AI MAS NMR, TG-DSC and selective dissolution techniques: науч. изд. / Yongqi Wei [et al.] // Constr. and Build. Mater. - 2012. - Vol. 36. – P. 925-932 .

42. Wang G. M. Mechanical properties and permeability of mortar modified with metakaolin: науч. изд. / G. M. Wang, B. Su // Wuhan ligong daxue xuebao. - 2010. - Vol. 32, N 17. – P. 127-130.

43. Ramezaniapour A. A. Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes: науч. изд. / A. A. Ramezaniapour, H. Bahrami Jovein // Constr and Build Mater. - 2012. - Vol. 30. – P. 470-479.

44. Galvan, Cazares Sergio Omar. Method of producing portland cement having electrical conduction and optical properties / Cazares Sergio Omar Galvan, Gutierrez Joel Sosa; CONCRETOS TRANSLUCIDOS, S. de R. L. de C. V. - № 06824218.9; Заявл. 10.11.2006; Оpubл. 13.08.2008. Патент 6461424 США, МКИ С 04 В 18/08.

45. Electrically conductive concrete and controlled low-strength materials / Wisconsin Electric Power Co., Ramme Bruce W., Noegel John J., Setchell Richard H. (Jr), Bischke Robert F. -№ 09/790392; Заявл. 21.02.2001; Оpubл. 08.10.2002.-Заявка 1947068 ЕПВ, МКИ С 04 В 28/04 (2006.01).

46. Galvan, Cazares Sergio Omar. Formulation for obtaining a conductive concrete mixture / Cazares Sergio Omar Galvan, Gutierrez Joel Sosa; Concretos Translucidos S. de R. L. de C V. - № 06812685.3; Заявл. 17.10.2006; Оpubл. 23.07.2008.

47. Бердов Г. И. Влияние добавок электролитов на прочность образцов, изготовленных из длительно хранившегося портландцемента: науч. изд. / Г. И. Бердов и др. // Строит. матер. - 2010. - N 8 - С. 48-50.

48. Патент 2331602 РФ, МКИ С 04 В 28/04 Высокопрочный бетон / Н. В. Коробов, Я. Д. Которажук, Д. С. Старчуков; Заявл. 19.03.2007, Оpubл. 20.08.2008.

49. Ye, Dong-zhong. Влияние хлорида натрия на характеристики и степень гидратации портландцемента, содержащего золу-унос: науч. изд. / Dong-zhong Ye // Fuzhou daxue xuebao. Ziran kexue ban. - 2010. - Vol. 38.- N 3. – С. 437-441.

50. Elakneswaran, Y. Zeta potential study of paste blends with slag: науч. изд. / Y. Elakneswaran, JT Nawa, JC Kurumisawa // Cem. and Concr. Compos. - 2009. - Vol. 31, N 1. – P. 72-76.

51. Heikal, M. Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes: науч. изд. / M. Heikal, M. S. Morsy, I. Aiad // Cem. and Concr. Res, - 2005. - Vol. 35, N 4. – P. 680-687.

52. Клименко. В. М. Гидратация портландцемента в бетонной смеси, при введении в нее химической добавки, под действием внешнего электрического поля: науч. изд. / В. М. Клименко // 2 междунар. науч.-практ. конф. “Развитие вуза через развитие науки” Тольятти, нояб., 2008. - Тольятти: ТВТИ, 2008. - Ч. 1. - С. 54-55.

53. Патент 2461524 Российская Федерация, МКИ С 04 В 28/02 (2006.01) Бетонная смесь / Е. Н. Прудков, М. С. Закуражнов, Н. И. Мишунин.- Заявл. 05.07.2011, Опубл. 20.09.2012.

54. Кузнецов А. Н. Особенности твердения и улучшение свойств бетонов разрядно- импульсным воздействием / А. Н. Кузнецов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 2007. – Петербург. гос. ун-т путей сообщ., Санкт-Петербург. - 21 с.

55. Лобанова Г. Л. Активация вяжущих материалов с использованием электрических импульсных разрядов в суспензиях / Г. Л. Лобанова, Г. П. Филатов // Нетрадиц. технол. в стр-ве. - Томск, 1999. - Ч. 1 -С. 199.

56. Ромащенко Н. М. Электроразрядная активация компонентов бетонной смеси / Н. М. Ромащенко // Тез. докл. 2 междунар. науч.-практ. конф. "Защитные композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия", Санкт-Петербург, 13-15 нояб., 2001. - СПб: Изд-во ПГУПС, 2001. - С. 85-86.

57. Гаврилов Г. Н. Использование электрического заряда для получения бетонов повышенной прочности / Г. Н. Гаврилов, К. В. Петров, Н. А. Козырева, Н. М. Ромащенко // Строит. матер. -1995. - N 6. - С. 6-8.

58. Кузнецов А. Н. Влияние разрядно-импульсного воздействия на структурообразование и прочность цементного камня и бетона / А. Н. Кузнецов, М. С. Гаркави // Техн. и технол. силикатов. - 2005. - N 1-2. - С. 16-23, 51.

59. Клименко В. М. Применение электрофизического способа активации бетонных смесей при введении в них химической добавки на заводах ЖБИ и в полевых условиях / В. М. Клименко // Сб. науч. тр. ПТИС: Пробл. и решения соврем. технол. - 2001. - N 10. - С. 76-78.

60. Шабанов Д. В. Влияние полярности высоковольтных импульсов при обработке воды затворения на время схватывания цементного теста / Д. В. Шабанов // Нетрадиционные технологии в строительстве. - Томск: Изд-во ТГАСУ, 2001. - С. 232-234.

61. Булат А. Д. Активация вяжущих при воздействии электрического поля / А. Д. Булат, Ю. С. Данилова.- Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2002. - С. 55-62.

62. Матвиенко В. А. Электроимпульсная обработка свежесформованных изделий / Матвиенко В. А., Вешневская В. Г. // Строит. матер. и конструкции -1992. - N 3- 4. - С. 27-28.

63. Булат А. Д. Электрофизический способ активации растворных смесей в строительстве / А. Д. Булат, А. В. Абалкин, И. В. Горобец // Актуал. пробл. строит. материаловед. - Саранск: Изд-во Морд. ун-та, 1997. - С. 113-114.

64. Семенов В. Д. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем / В. Д. Семенов, Г. Д. Семенова, А. Н. Павлова, Ю. С. Саркисов. - Томск: ТГУСУР, 2007. - 251 с.

65. Рудаков С. В. Способ активации воды для затворения цементных растворов и бетонов / С. В. Рудаков, А. Л. Никитин, С. В. Васильев.- Иваново: Иван. гос. архит.-строит. акад, 1997. - С 6.

66. Крылов Б. А. О воздействии электрического тока на твердение бетона / Б. А. Крылов, А. И. Ли // Бетон и железобетон. - 1992.- N 2.- С. 7-8.

67. Саркисов Ю. С. Электрохимическая активация компонентов бетонной смеси переменным током / Ю. С. Саркисов, Т. Д. Семенова, А. Н. Еремина [и др.] // Энергообраб. бетон. смеси в стр-ве: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., [Владимир], 21-25 окт., 1996. - Владимир, 1996. – С. 24-25.

68. Саркисов Ю. С. Низкоэнергетическая активация процессов гидратации и структурообразования в цементных системах / Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, Т. В. Лапова, А. Н. Павлова // Изв. вузов. Стр-во. - 2008. - N 3. - С. 42-46.

69. Зарембо В. И. Активация процесса гидратации минеральных вяжущих материалов с помощью слабых электромагнитных полей / В. И. Зарембо, А. А. Колесников, О. Л. Киселева // 1 Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" "ФАГРАН-2002", Воронеж, 11-15 нояб., 2002. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. – С. 197.

70. Зарембо В. И. Использование слабых импульсов электрического тока в технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и сооружений / В. И.

Зарембо, О. Л. Киселева, А. А. Колесников, К. А. Суворов / Строит. матер., оборуд., технол. XXI в. - 2004. - N 10. - С. 58-59, 79.

71. Лошканова Я. А. Активация взаимодействия цемента с водой / Я. А. Лошканова, Г. А. Фокин // Актуальные проблемы современного строительства. - Пенза, 2007. - Ч. 1. - С. 214-219.

72. Селяев В. П. Магнитострикционная активация цементного вяжущего / В. П. Селяев, Л. И. Куприяшкина, К. В. Оськин // Изв. вузов. Стр-во. - 2008. - N 3. - С. 47-51.

73. Помадкин В. А. Об использовании магнитоактивированной воды для затворения бетонных смесей / В. А. Помадкин, А. А. Макаева // Бетон и железобетон. - 1998. - N 3. - С. 26-27.

74. Удербаев С. С. Нанотехнологии в улучшении качества строительных материалов / С. С. Удербаев // Нанотехника. – 2009. – N 1.- С. 39-41, 118, 121.

75. Ромашенко Н. М. Особенности твердения цементных минералов при применении электрического разряда [Текст]: науч. изд. / Н. М. Ромашенко; Петербург. гос. ун-т путей сообщ. // Нов. исслед. в материаловед. и экол. -2001. – N 1. – С. 70-73.

76. Невский В. А. О механизме ускорения процесса твердения портландцемента под действием бегущего электромагнитного поля [Текст]: науч. изд. / В. А. Невский, В. В. Кононенко, В. А. Ковалев // Междунар. науч.-практ. конф. "Качество, безопасность энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века", посвященная 30- летию академии (XV научные чтения БелГТАСМ), Белгород, - 2000. - Белгород : Изд-во БелГТАСМ, 2000. - Энерго- и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов, Ч. 1. - С. 245-248, 414, 436.

77. Горленко Н. П. Физико-химические процессы в цементных композициях в условиях воздействия переменным электрическим полем / Н. П. Горленко [и др.] // 9 междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах", Кемерово, 22-25 сент., 2004. - Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004. - Т. 1. - С. 519-

520.

78. Topcu, Bekir. Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures / like Bekir Topcu, Tayfun Uygunoglu, Ismail Hocaoglu // *Constr. and Build. Mater.* - 2012. – Vol. 28.- N 1. – P. 414-420.

79. Influence of calcium sulfate state and fineness of cement on hydration of Portland cements using electrical measurement / Xiaosheng Wei [et al.] // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* -2006. – Vol. 21. N 4. - P141-145.

80. Петрова Т. М. Структурная механика в аспекте электрических свойств шлакощелочных вяжущих / Т. М. Петрова, П. Г. Комохов // *Цемент.* -992. – N 6. – С. 48-56.

81. Wei, Xiaosheng. Исследование гидратации портландцемент путем измерения удельного электрического сопротивления / Xiaosheng Wei, Lianzhen Xiao, Zongjin Li // *Guisuanyuan хуебао = J. Chin. Ceram. Soc.* - 2004. - Vol. 32. N 1. – С. 34-38.

82. Xiao, Lianzhen. Early age compressive strength of pastes by electrical resistivity method and maturity method / Lianzhen Xiao, Xiaosheng Wei // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* -2011. - Vol. 26, N 5. – P. 983-989.

83. Electrical conductivity, physico-chemical and mechanical characteristics of fly ash pozzolanic cement / Mohamed Heikal [et al.] // *Silicat. ind.* - 2004. - Vol. 69, N 11-12. – P. 93-102.

84. Salem, Th. M. Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement-silica fume and calcium hydroxide-silica fume pastes / Th. M. Salem // *Cem. and Concr. Res.* - 2002. - Vol. 32, N 9. – P. 1473-1481.

85. McCarter, William J. Effects of temperature on conduction and polarization in portland cement mortar / J. William, McCarter // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1995. - Vol. 78, N 2. – P. 411-415 .

86. Electrical properties of fluidified Portland cement mixes in the early stage of hydration / G. Levita [et al.] // *Cem. and Concr. Res.* - 2000. - Vol. 30, N 6. – P. 923-930.

87. Yoon, S. S. The dielectric response of hydrating porous cement paste / S. S.

Yoon, H. C. Kim, R. M. Hill // J. Phys. D. - 1996. - Vol. 29, N 3. – P. 869-875.

88. Haddad, R. H. Characterization of portland. cement concrete using electromagnetic waves over the microwave frequencies / R. H. Haddad, J. L. Al-Qadi // Cem. and Concr Res. - 1998. - Vol. 28, N 10. - P. 1379-1391.

89. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (Область слабых полей) / Г. И. Сканави. – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1949. – 500 с.

90. Хиппель А. Р. Диэлектрики и их применение / А. Р. Хиппель. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. – 336 с.

91. Кингери У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери: пер с англ. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.

92. Водопьянов К. А. Диэлектрические потери в кристаллах на высокой частоте / К. А. Водопьянов, Г. И. Галибина // Известия Томского политех. ин-та. – 1956. – Т. 91. – С. 269-276.

93. Потахова Г. И. Диэлектрические потери в щелочно-галлоидных кристаллах на высокой частоте / Г. И. Потахова.- Автореф... канд. диссерт., Томск, 1957. –9 с.

94. Воробьев А. А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1 / А. А. Воробьев. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1960, – 231 с.

95. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.

96. Водопьянов К. А. Диэлектрические потери в кристаллах на высокой частоте / Водопьянов К. А., Галибина Г. И. // Известия Томского политехнического института, 1956, Т. 91. – С. 269-276.

97. Тонконогов М. П. Диэлектрические потери в медном купоросе при высокой частоте / М. П. Тонконогов // Известия Томского политехнического института.- 1956.- Т. 91. – С. 287-292.

98. Тонконогов М. П. Диэлектрическая релаксация в поликристаллических твёрдых диэлектриках при высокой частоте / М. П. Тонконогов // Известия Томского политехнического института.- 1956- Т. 91. – С. 293-298.

99. Водопьянов К. А. Температурно-частотная зависимость угла диэлектрических потерь в кристаллах с полярными молекулами / К. А. Водопьянов // Доклады АН СССР.- 1952.- Т. 94.- № 5. – С. 919-921.

100. Тонконогов М. П. Диэлектрические потери в неорганических кристаллах, содержащих полярные молекулы или радикалы, на высокой частоте / М. П. Тонконогов.- Автореф.... кандид. дисс. – Томск: Томский государственный университет, 1953. – 9 с.

101. Водопьянов К. А. К вопросу о диэлектрических потерях в слюде на высокой частоте / К. А. Водопьянов // Известия Томского политехнического института.- 1956.- Т. 91. – С. 279-285.

102. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

103. Горчаков Г. И. Строительные материалы / Г. И. Горчаков, Ю. М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.

104. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Фёдоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

105. Аппен А. А. Химия стекла / А.А. Аппен. –Л.: Химия, 1974. – 352 с.

106. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Ч. 2. Пер. с англ. / А. Вест. – М.: Мир. –1988. – 336 с.

107. Евстропьев К. К. Исследование процессов ионной диффузии и электропереноса в стёклах / К. К. Евстропьев.- Автореф дисс... докт. техн. наук. –Л.: 1966. – 36 с.

108. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле / К. К. Евстропьев. – Л.: Стройиздат, 1970. –168 с.

109. Мазурин О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 6. Часть 1. Трехкомпонентные силикатные системы. Дополнения / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко – Швайковская. – СПб.: Наука, 1996. – 428 с.

110. Мазурин О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Том 6. Часть 2. Трехкомпонентные окисные системы / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко – Швайковская. – Л.: Наука, 1981. – 375 с.

111. Шульц М. М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М. М. Шульц, О. В. Мазурин. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.

112. Мазурин О. В. Влияние состава и температуры на электропроводность и миграционные диэлектрические потери твёрдых стекол / О. В. Мазурин.- Автореф. дисс...докт. техн. наук. – Л.: 1962. – 21 с.

113. Мазурин О. В. Изучение электрических свойств, как средство выявления особенностей строения стекла / О. В. Мазурин. – М.: ГПНТБ, 1969. –10 с.

114. Варшал Б. Г. К вопросу о полищелочном эффекте в силикатных стёклах. В кн. «Стеклообразное состояние. Электрические свойства и строение стекла» / Б. Г. Варшал. – : Изд-во АН АрмССР, 1974. – С. 30-32.

115. Заринский В. А. Диэлькометрия // Химическая энциклопедия, Т. 2 / В. А. Заринский.- М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – С. 210.

116. Заринский В. А. Высокочастотный химический анализ / / В. А. Заринский, В. И. Ермаков. – М.: Наука, 1970. – 200 с.

117. Будников П. П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.]. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.

118. Бердов Г. И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства композиционных строительных материалов: монография / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина, В. Н. Зырянова.– Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2013. – 124 с.

119. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудрявцев, В. В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.

120. Gn Ping. Dielectric behavior of hardened cement paste systems / Ping Gn. Y. J. Beaudoin // Mater. Sci. Lett. – 1991. – Vol. 15, N 2, P. 182 – 184.

121. Yoon S. S. Dielectric spectre below freezing point using aninsulated electrode. / S. S. Yoon, S. Y. Kim, H. C. Kim // J. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 29.- N 7. – P. 1910 – 1914.

122. Эбберт Т. Т. Краткий справочник по физике. Перев. с нем. / Т. Т. Эбберт. – М.: Физматгиз, 1983. – 552 с.

123. 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.

124. 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.

125. Бердов Г. И. Высокочастотный диэлькометрический контроль влияния количества дисперсных минеральных добавок на свойства цементных композиций / Г. И. Бердов, С. А. Виноградов, А. Н. Машкин, В. Ф. Хританков // Известия ВУЗов. Строительство.

126. 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.

127. 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.

128. 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.

129. 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.

130. 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.

131. 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.

132. 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

133. 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.

134. 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.

135. 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. Меж-

дународный сборник научных трудов. – Новосибирск: НГАУ, ТГАСУ, РАЕН, РАПК, 2016. – С. 128-130.

Приложение 1

Результаты диэлькометрического анализа (частота 1,5 МГц) концентрированных суспензий: «цемент-вода», «цемент-керосин», «волластонит-вода», «волластонит-керосин»

Таблица П.1 – Результаты диэлькометрического анализа
суспензии «цемент-вода»

В/Ц = 0,28, частота 1,5 МГц, T = 16 °С

Время после затворения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	72	107,9	88	34,1	0,0318
20	74	108	86	34	0,0303
30	74	108,1	86	33,9	0,0304
40	76	108,1	84	33,9	0,0289
50	80	108,2	80	33,8	0,0263
60	82	108,2	78	33,8	0,0250
70	88	108,3	72	33,7	0,0215
80	88	108,4	72	33,6	0,0216
90	90	108,3	70	33,7	0,0205
100	90	108,4	70	33,6	0,0205
110	92	108,4	68	33,6	0,0195
120	92	108,4	68	33,6	0,0195
130	92	108,6	68	33,4	0,0196
140	92	108,5	68	33,5	0,0196
150	92	108,5	68	33,5	0,0196
160	92	108,5	68	33,5	0,0196
170	92	108,6	68	33,4	0,0196
180	94	108,6	66	33,4	0,0187
210	94	108,6	66	33,4	0,0187
240	92	108,5	68	33,5	0,0196
270	90	108,4	70	33,6	0,0205
300	90	108,4	70	33,6	0,0205
330	90	108,2	70	33,8	0,0204
360	90	108,2	70	33,8	0,0204

Таблица П.2 – Результаты диэлькометрического анализа
суспензии «цемент-керосин»
Серия 3. Ж/Т = 0,4; частота 1,5 МГц, Т = 18 °С

Время после за- творения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	88	127,8	22	2,6	0,1140
20	86	127,8	24	2,6	0,1272
30	86	127,6	24	2,8	0,1182
60	86	127,7	24	2,7	0,1225
90	86	127,8	24	2,6	0,1272
120	88	127,7	22	2,7	0,1098
150	88	127,7	22	2,7	0,1098
180	88	127,8	22	2,6	0,1140
210	88	127,8	22	2,6	0,1140
240	88	127,8	22	2,6	0,1140
270	88	127,8	22	2,6	0,1140
300	88	127,8	22	2,6	0,1140
330	88	127,8	22	2,6	0,1140
360	88	127,7	22	2,7	0,1098

Таблица П.3 – Результаты диэлькометрического анализа
суспензии «керосин-волластонит»
Ж/Т = 1,0; частота 1,5 МГц, Т = 16 °С

Время после за- творения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	100	129,8	50	3,4	0,1306
20	100	129,7	50	3,5	0,1269
30	100	129,7	50	3,5	0,1269
40	100	129,7	50	3,5	0,1269
50	100	129,8	50	3,4	0,1306
60	100	129,7	50	3,5	0,1269
70	100	129,9	50	3,3	0,1345
80	100	129,9	50	3,3	0,1345
90	100	129,8	50	3,4	0,1306
100	100	129,8	50	3,4	0,1306
110	100	129,8	50	3,4	0,1306
120	100	129,7	50	3,5	0,1269
130	100	129,7	50	3,5	0,1269
140	100	129,7	50	3,5	0,1269
150	100	129,7	50	3,5	0,1269

Приложение 2

Результаты диэлькометрического анализа суспензии «цемент-вода» с добавлением дисперсного волластонита

Таблица П.4 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «вода-цемент» с добавлением 1 % волластонита.

Ж/Т = 0,3; частота 1,5 МГц, Т = 18 °С

Время после затворения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	60	110,7	100	30	0,0489
20	64	110,8	96	29,9	0,0441
30	65	111,1	95	29,6	0,0434
60	66	111	94	29,7	0,0422
90	67	111	93	29,7	0,0411
120	68	111	92	29,7	0,0401
150	68	111,1	92	29,6	0,0402
180	69	111,1	91	29,6	0,0392
210	69	111	91	29,7	0,0390
240	69	111	91	29,7	0,0390
270	68	110,9	92	29,8	0,0399
300	68	111,1	92	29,6	0,0402

Таблица П.5 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «вода-цемент» с добавлением 5 % волластонита.

Ж/Т = 0,3; частота 1,5 МГц, Т = 18 °С

Время после затворения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	52	107,6	108	33,1	0,0552
20	54	108	106	32,7	0,0528
30	56	108,1	104	32,6	0,0501
60	78	108	82	32,7	0,0283
90	80	107,8	80	32,9	0,0267
120	80	107,7	80	33	0,0266
150	76	107,7	84	33	0,0295
180	74	107,5	86	33,2	0,0308
210	72	107,7	88	33	0,0326
240	76	107,7	84	33	0,0295
270	80	107,7	80	33	0,0266
300	80	108	80	32,7	0,0269

Таблица П.6 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «вода-цемент» с добавлением 7 % волластонита.

Ж/Т = 0,3; частота 1,5 МГц, Т = 18 °С

Время после затворения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	74	107,4	86	33,3	0,0307
20	78	107,6	82	33,1	0,0279
30	80	107,8	80	32,9	0,0267
60	81	107,8	79	32,9	0,0261
90	81	107,7	79	33	0,0260
120	81	107,7	79	33	0,0260
150	82	107,7	78	33	0,0253
180	82	107,6	78	33,1	0,0253
210	82	107,6	78	33,1	0,0253
240	82	107,5	78	33,2	0,0252
270	81	107,7	79	33	0,0260
300	81	107,8	79	32,9	0,0261

Таблица П.7 – Результаты диэлькометрического анализа суспензии «вода-цемент» с добавлением 9 % волластонита.

Ж/Т = 0,3; частота 1,5 МГц, Т = 18 °С

Время после затворения, мин	Q ₂	C ₂ , пФ	ΔQ	ΔC, пФ	tg δ
10	81	107,2	79	33,5	0,0256
20	50	105,3	110	35,4	0,0547
30	36	104,2	124	36,5	0,0830
60	50	103,9	110	36,8	0,0526
90	52	103,8	108	36,9	0,0495
120	53	103,9	107	36,8	0,0482
150	52	104	108	36,7	0,0498
180	50	104,3	110	36,4	0,0531
210	48	104,4	112	36,3	0,0565
240	48	104,3	112	36,4	0,0564
270	46	104,4	114	36,3	0,0600
300	46	104,5	114	36,2	0,0602

Приложение 3

Результаты анализа дифрактограмм образцов цементного камня, твердевших в течение 3 и 28 суток при нормальных условиях и после тепловлажностной обработки.

Таблица П.8 - Твердение в течение 3 суток при нормальных условиях

2 θ , град.	I _{отн}	I _{фон}	I	$\frac{d}{n}, 10^{-10}, \text{м}$
1	2	3	4	5
7,28	464	365	99	12,1
9,11	632	340	292	9,71
12,08	420	288	132	7,32
15,14	414	247	167	5,63
17,17	328	229	99	5,13
18,02	1130	227	903	4,92
18,65	326	227	99	4,75
18,83	338	227	111	4,21
22,97	452	225	227	3,88
24,29	282	224	58	3,66
25,31	552	223	329	3,51
25,61	346	223	123	3,48
26,63	296	222	74	3,34
27,44	330	222	108	3,25
27,86	332	221	111	3,20
29,03	398	221	177	3,07
29,42	1118	220	898	3,03
29,69	418	220	198	3,01
30,11	472	219	253	2,97
30,89	402	218	184	2,89
31,34	400	217	183	2,85
32,32	1402	216	1186	2,78
32,60	780	216	564	2,74
32,99	448	216	232	2,72
33,20	456	216	240	2,70
33,53	468	216	252	2,67
34,07	890	216	674	2,63
34,37	744	216	528	2,61
35,03	352	215	137	2,56
36,05	310	215	95	2,49
36,77	328	214	114	2,45
37,34	280	213	67	2,41

1	2	3	4	5
38,69	296	212	84	2,33
38,90	296	211	85	2,31
39,44	334	211	123	2,28
41,30	524	210	314	2,18
41,42	456	210	246	2,18
41,63	324	209	115	2,17
41,93	312	209	103	2,16
42,23	300	209	91	2,14
43,16	298	208	90	2,10
43,91	282	208	74	2,06
44,03	320	207	113	2,05
44,48	270	207	63	2,04
45,86	310	206	104	1,98
47,12	536	206	330	1,93
47,51	342	204	138	1,91
48,62	278	202	76	1,87
49,82	288	200	88	1,83
50,78	330	198	132	1,80
51,71	422	196	226	1,77
51,83	394	194	200	1,76
54,32	294	192	102	1,69
56,60	398	190	208	1,62

Таблица П. 9 - Твердение в течение 3 суток после тепловлажностной обработки.

2Θ , град.	$I_{отн}$	$I_{фон}$	I	$\frac{d}{n}, 10^{-10} м$
1	2	3	4	5
9,08	598	366	182	9,63
12,11	358	293	65	7,34
15,77	344	244	100	5,60
17,99	1484	244	1240	4,92
1,86	314	235	79	4,70
22,94	348	220	128	3,88
25,55	286	220	66	3,49
26,60	308	220	88	3,35
27,50	348	220	128	3,24
28,69	520	220	300	3,12
29,42	832	220	612	3,03

29,69	394	220	174	3,01
1	2	3	4	5
29,81	420	219	201	2,98
30,41	386	219	167	2,94
31,04	454	219	235	2,88
31,22	462	218	244	2,86
32,18	640	218	422	2,78
32,51	602	218	384	2,75
33,02	404	217	187	2,71
33,53	426	217	209	2,62
34,04	1658	217	1441	2,63
34,31	500	216	284	2,61
34,88	342	216	126	2,57
36,08	306	216	90	2,53
38,75	294	215	79	2,32
39,41	330	215	115	2,28
40,82	304	214	90	2,21
41,27	344	211	133	2,19
43,97	304	208	96	2,06
47,06	598	207	391	1,93
47,51	310	207	103	1,92
48,53	324	207	117	1,88
49,13	266	207	59	1,85
49,73	306	207	99	1,83
49,91	322	206	116	1,82
50,15	488	206	282	1,80
51,68	374	206	168	1,77
51,83	346	206	140	1,16
54,32	306	206	100	1,69
55,13	260	206	54	1,66
56,42	246	206	10	1,63
58,46	244	206	38	1,58

Таблица П.10 - Твердение в течение 28 суток при нормальных условиях

2Θ, град.	I _{отн}	I _{фон}	I	$\frac{d}{n}, 10^{-10} м$
1	2	3	4	5
7,94	418	341	77	11,13
9,05	554	305	249	9,75
11,69	340	264	76	7,56
15,77	340	216	124	5,60

17,99	718	212	506	4,92
18,71	284	209	75	4,74
1	2	3	4	5
22,97	370	203	167	3,88
25,31	448	203	245	3,52
28,64	386	202	184	3,12
29,39	1100	202	898	3,03
29,80	330	202	128	2,99
29,99	388	202	186	2,98
30,71	316	201	115	2,91
31,19	348	201	147	2,86
32,18	978	200	778	2,78
32,57	820	200	620	2,75
33,02	430	199	231	2,71
34,04	794	199	595	2,63
34,34	766	197	269	2,61
38,75	336	195	141	2,32
39,35	310	193	117	2,29
40,88	312	192	120	2,20
41,24	452	192	260	2,19
43,19	272	192	80	2,10
43,91	268	191	77	2,06
44,09	276	190	86	2,05
44,42	354	190	164	2,04
45,83	312	189	123	1,98
47,09	478	188	290	1,93
47,24	412	188	224	1,92
48,65	304	187	117	1,87
49,97	312	186	126	1,82
50,75	310	185	125	1,80
51,68	330	185	145	1,77
51,86	402	185	217	1,76
54,29	252	183	69	1,69
56,48	270	180	90	1,63

Таблица П.11 - Твердение в течение 28 суток после тепловлажностной обработки

2 Θ , град.	I _{отн}	I _{фон}	I	$\frac{d}{n}, 10^{-10} \text{ м}$
1	2	3	4	5
8,78	406	364	60	10,06

9,11	448	328	120	9,71
9,35	430	325	105	9,46
1	2	3	4	5
9,92	438	321	117	8,93
14,90	302	260	42	5,94
15,74	298	250	48	5,63
17,99	2792	232	2560	4,92
22,91	366	225	141	3,88
26,21	320	218	102	3,40
26,87	302	218	84	3,32
27,38	326	218	108	3,25
28,07	346	218	128	3,18
28,64	494	218	276	3,12
29,39	870	218	652	3,03
29,66	442	218	224	3,01
29,87	400	218	182	2,99
31,04	422	218	204	2,88
32,21	656	216	440	2,78
32,60	562	214	348	2,75
32,99	416	214	202	2,72
33,11	416	214	192	2,70
34,07	106	214	792	2,63
36,86	270	212	58	2,44
38,78	284	210	74	2,32
39,38	342	207	135	2,29
41,27	366	203	163	2,19
47,06	574	196	378	1,93
50,75	422	193	229	1,80
51,68	350	189	161	1,77
54,29	322	185	137	1,69

Приложение 4

Инструкция по определению возраста тяжёлого бетона диэлькометрическим методом



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО – СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(СИБСТРИН)**

630008, Новосибирск,
ул. Ленинградская, 113
Тел./факс (383) 266-25-81

www.sibstrin.ru e-mail: nauka@sibstrin.ru

Некоммерческое партнерство «Гильдия проектировщиков Сибири»
Свидетельство: СРО-П-51-5405115866-09122009-00063 от 25.09.2013
Некоммерческое партнерство «Изыскательские организации Сибири»
Свидетельство: 04-П № 419 от 17.12.2013
Некоммерческое партнерство «Центр энергоаудита»
Свидетельство: СРО-Э-079-14022012-039 от 14.02.2012

ОКПО 02068976
ОГРН 1025401905484
ИНН/КПП 540511586 / 540501001



ИНСТРУКЦИЯ по определению возраста тяжелого бетона диэлектрометрическим методом

Согласовано:
Начальник управления
научно-исследовательских работ,
Кандидат технических наук,
доцент
 А.Г. Манжин

Разработано:
Доктор технических наук,
профессор
 И. Бердов
Кандидат технических наук,
доцент
 А.Н. Машкин
инженер
 С.А. Виноградов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	
1. Описание метода	3
2. Оборудование и материалы	4
3. Подготовка образцов	5
4. Проведение измерений	6
5. Обработка результатов измерений	7
6. Список нормативно-технической литературы	10

Введение

Данная инструкция разработана в развитие методов диагностики современного состояния и прогнозных оценок материалов с использованием цементного вяжущего. В данной инструкции рассматривается метод, связанный с проведением экспертизы бетонных и железобетонных конструкций на предмет определения срока их выпуска в заводских условиях или периода возведения их непосредственно при строительстве объекта.

В данной инструкции, рассматривается метод исследования структуры бетонов, растворов и характеристик веществ путём определения их диэлектрических свойств.

Инструкция предназначена для широкого применения как в научных так и в практических целях. Может быть рекомендована к использованию инженерно-техническим персоналом, имеющим профессиональную подготовку в области исследования свойств материалов с применением физико-химических методов.

1. Описание метода

Диэлектromетрия (или диэлькометрия) – метод исследования структуры и свойств веществ путём определения их диэлектрических свойств – диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под действием электрического поля, $\text{tg}\delta$ - потери в нём энергии поля. При высокочастотном диэлькометрическом анализе используются емкостные измерительные ячейки и измерители добротности. При этом, экспериментально обычно определяют электрическую емкость и добротность измерительного контура. Добротность (Q) характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери в исследуемом материале.

Тяжелые бетоны содержат крупный заполнитель (природные каменные материалы – известняк, гранит, дибаз и др.) и мелкий заполнитель, как правило кварцевый или кварцево-полевошпатовый песок. Все эти материалы имеют малые и не изменяющиеся со временем значения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. У цементного камня, связывающего в единое целое крупный и мелкий заполнители, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери намного выше, чем у заполнителей, и по мере твердения закономерно снижаются. Это происходит вследствие упорядочения структуры цементного камня и перехода воды в связанное состояние в составе гидратных новообразований.

По уровню диэлектрических свойств, связанных с изменением состояния воды при гидратации цемента и формированием структуры искусственного камня с течением времени, можно определить возраст тяжелого бетона.

Метод определения возраста бетона основан на измерении добротности измерительного контура с исследуемым образцом. Для определения возраста исследуемого бетона по измеренной величине добротности производится

построение калибровочной зависимости путем измерения добротности образцов бетона аналогичного состава и класса, возраст которых известен.

2. Оборудование и материалы

- Измеритель добротности (или LCR-метр), обеспечивающий измерения в диапазоне частот 100 кГц – 10 МГц; Прибор и его принципиальная схема представлены на рисунках 1 и 2.

- Электроды (сталь) и оснастка для фиксации образцов между электродами, обеспечивающие надежное подключение к контактам измерителя добротности;

- штангенциркуль;
- графитовые стержни.



Рис.1 Измеритель добротности (или LCR-метр).

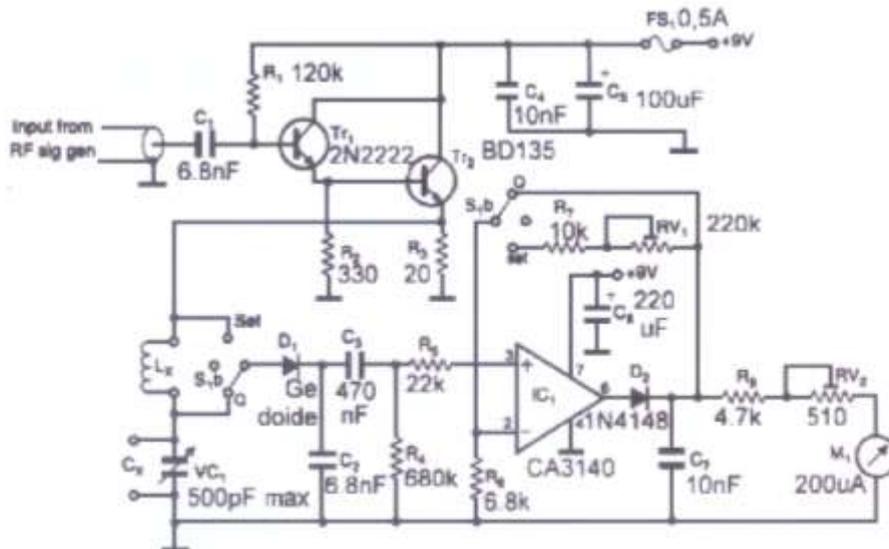


Рис. 2 Принципиальная электрическая схема прибора

3. Подготовка образцов

Образцы исследуемого и калибровочных бетонов отбираются из конструкций или образцов-кубов 15x15x15 см с помощью стандартного оборудования для отбора кернов из тяжелого бетона.

Для подготовки образцов рекомендуется использовать керны диаметром не менее 50 и не более 80 мм.

Из исследуемой конструкции отбирается не менее 3 кернов из зон, расположенных не далее 3 м друг от друга. Упаковка образцов должна обеспечивать отсутствие доступа к ним влаги и отсутствие свободного прямого доступа атмосферного воздуха для сохранения естественной влажности бетона. Маркировка кернов должна содержать шифр керна, адрес объекта, дату отбора, дату упаковки (в случае несовпадения с датой отбора), указание места отбора или ссылку на документ, в котором указаны места отбора с шифрами соответствующих кернов, фамилии и подписи ответственных лиц. Полная маркировка наносится на упаковку или вкладывается внутрь, шифр также наносится на плоскую поверхность керна.

Упакованные керны с исследуемыми и калибровочными бетонами выдерживаются в лабораторных условиях в течение не менее 24 часов. После распаковки из кернов выпиливаются образцы высотой 20 мм, не менее 2 образцов из каждого керна.

При изготовлении образцов должна соблюдаться цилиндрическая форма и параллельность противоположных граней, измерения высоты образца в четырех точках по краю цилиндра и одной точке в центре не должны различаться более чем на 0,5 мм.

Плоские поверхности подготовленных образцов подсушиваются кратковременным воздействием струи горячего воздуха и очищаются от пыли мягкой щеткой. На плоские поверхности образцов наносятся сплошные графитовые электроды. На боковой поверхности образца наносится шифр соответствующего керна и номер образца маркером, не содержащим металлических и графитовых компонентов.

После распаковки керна подготовка образцов и диэлектрические измерения должны производиться в тот же день.

На рисунках 3 и 4 приведены исходный образец и образцы, подготовленные для проведения комплекса лабораторных исследований.



Рис.3 Исходный образец



Рис.4 Образцы для испытаний

4. Проведение измерений

Проведение измерений осуществляется при температуре в помещении $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 60%.

Производится измерение диаметра и высоты образцов при помощи штангенциркуля. Измерения производятся в соответствии с ГОСТ 10180.

Для проведения диэлектрических измерений образец фиксируется с помощью удерживающего устройства между стальными электродами, подключенными к измерителю добротности. Снимаются показания прибора по электрической емкости и добротности на каждой используемой частоте. При исследовании тяжелого бетона рекомендуется использовать частоты 1, 1,5 или 2 МГц.

На каждом образце проводится не менее 4 измерений на каждой используемой частоте, после каждого отдельного измерения должно производиться удаление образца из фиксирующего устройства, перед каждым измерением образец устанавливается заново.

5. Обработка результатов измерений

Для каждого образца рассчитываются средние значения измеряемых характеристик. Расчет средних значений производится по ГОСТ 10180.

После расчета средних значений измеряемых характеристик для каждого образца при необходимости рассчитываются производные характеристики (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери).

Расчет диэлектрической проницаемости производится по формуле:

$$\varepsilon = \frac{(C_1 - C_2) \cdot l}{S \cdot \varepsilon_0} \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость бетона;

l – толщина образца, м;

S – площадь торцевой грани образца, м²;

C_1 и C_2 – емкость измерительного контура с образцом (C_2) и без него (C_1), Ф;

ε_0 – диэлектрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Тангенс угла диэлектрических потерь рассчитывается по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1}{Q_1} \cdot \frac{\Delta Q}{Q_2 \cdot \Delta C} \quad (2)$$

где C_1 и Q_1 – емкость и добротность измерительного контура без образца;

C_2 и Q_2 – то же, с образцом;

$\Delta Q = Q_1 - Q_2$; $\Delta C = C_1 - C_2$.

После окончания расчета отдельных образцов на основании полученных значений рассчитываются средние значения характерных показателей для исследуемого и калибровочных бетонов.

По значениям добротности (Q) калибровочных бетонов на координатной плоскости возраст-добротность строится калибровочная зависимость с помощью которой определяется возраст исследуемого бетона.

Пример:

Определялся возраст бетона конструкции монолитной плиты перекрытия здания, бетон класса В25, заполнитель – плотный известняк. Предварительная оценка возраста бетона – в пределах 10 лет.

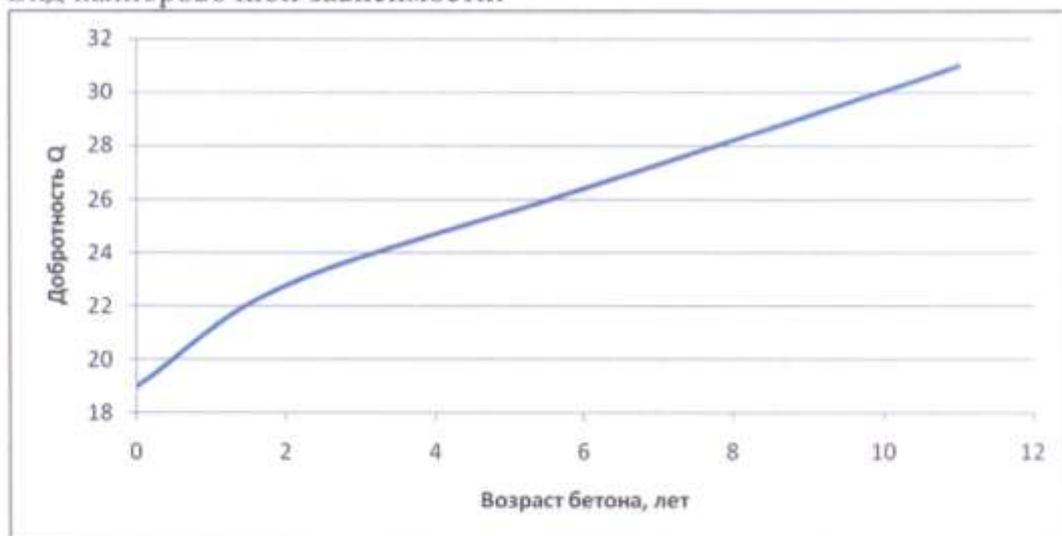
Для построения калибровочной зависимости использовались образцы следующих бетонов:

- бетон В25, 28 суток нормального твердения, лабораторный;
- бетон В25, возраст 2 года, монолитная плита перекрытия;
- бетон В25, возраст 6 лет, монолитная плита перекрытия;
- бетон В20, возраст 11 лет, монолитная колонна.

Измерения производились с помощью измерителя добротности Tesla VM560 на образцах-цилиндрах, вырезанных из толщи бетона на расстоянии не менее 30 мм от поверхности. Диаметр образцов 60 мм, высота 21-23 мм. На параллельные поверхности образцов наносились сплошные графитовые электроды, измерительный контур подключался сплошными стальными

электродами точечным контактом на оси образца. Измерение добротности Q производилось на частоте 1,5 МГц.

Вид калибровочной зависимости:



Добротность контура с образцом исследуемого бетона составила 25,5, что соответствует возрасту бетона 4,9 лет.

Полученные данные совпали с результатами анализа документации объекта.

Точность приведенного метода оценочно составляет 0,5-1 год, что существенно превышает точность известных методов.

Результаты оформляются протоколом испытаний с указанием объекта, с прилагаемой схемой и срока отбора образцов, видом оборудования на котором были проведены испытания и кратким выводом о полученных результатах.

Протокол должен быть подписан исполнителем работ и руководителем темы.

Список нормативно-технической литературы

1. ГОСТ 28570-90 «Бетоны. Методы определения прочности по образцам, отобраным из конструкций».
2. ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам»
3. Бердов Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства композиционных строительных материалов: монография / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова: Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т (Сибстрин). – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2013. – 124 с.
4. Заринский В. А. Дизелькометрия // Химическая энциклопедия, Т.2. – М.: Советская энциклопедия, 1990 – с. 210.
5. Заринский В. А. Высокочастотный химический анализ / В. А. Заринский, В. И. Ермаков. – М.: Наука, 1970 – 200 с.
6. Хиппель А. Р. Диэлектрики и их применение. Перев. с англ. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1959. – 336 с.
7. Водопьянов К. А. Температурно-частотная зависимость для диэлектрических потерь в кристаллах с полярными молекулами // Доклады АН СССР. – 1952 г. – т. 94, № 5 – с. 919-921.

Пронумеровано, пронумеровано,
скреплено печатью

10 (Десять) Листов.



Приложение 5

Инструкция по определению оптимальной дозировки добавок в раствор диэлькометрическим методом



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО – СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(СИБСТРИН)**

630008, Новосибирск,
ул. Ленинградская, 113
Тел./факс (383) 266-25-81

ОКПО 02068976
ОГРН 1025401905484
ИНН/КПП 540511586 / 540501001

www.sibstrin.ru e-mail: nauka@sibstrin.ru

Некоммерческое партнерство «Гильдия проектировщиков Сибири»
Свидетельство: СРО-П-54-5405115866-09122009-00063 от 25.09.2013
Некоммерческое партнерство «Изыскательские организации Сибири»
Свидетельство: 04-И № 419 от 17.12.2013
Некоммерческое партнерство «Центр энергоаудита»
Свидетельство: СРО-Э-079-14022012-039 от 14.02.2012



Проректор по научной работе

В.В. Дегтярев

2015г.

ИНСТРУКЦИЯ

по определению оптимальной дозировки добавок в раствор
диэлькометрическим методом

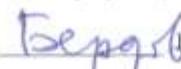
Согласовано:

Начальник управления
научно-исследовательских работ

 А.Г. Маньшин

Разработано:

Доктор технических наук,
профессор

 И. Бердов

инженер-исследователь
 С.А. Виноградов

НОВОСИБИРСК, 2015

 ФГБОУ ВО «НГАСУ(Сибстрин)»	ИНСТРУКЦИЯ по определению оптимальной дозировки добавок в раствор диэлькометрическим методом	стр. 1
---	---	--------

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Область применения	3
1.1 Термины и определения	
1.2 Описание метода	
2. Общие требования	5
3. Допуск на проведение работ с использованием оборудования, работающего под напряжением	5
4. Подготовительные работы	7
4.1 Оборудование и материалы	
4.2 Подготовка образцов	
5. Методы контроля растворяемых смесей	9
6. Проведение работ по измерению параметров процесса изменения диэлектрических характеристик цементного теста	10
7. Обработка и регистрация результатов измерений	10
8. Хранение информации.....	12
9. Нормативно техническая литература используемая при подготовке и проведении комплекса исследовательских работ.	13

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Результаты испытаний.....	15
Приложение 2. Протокол испытаний.....	16
Приложение 3. Форма журнала регистрации протоколов испытаний.....	17
Приложение 4. Акт отбора образцов (вид 1).....	18
Приложение 5. Акт отбора образцов (вид 2).....	19
Приложение 6. Результаты приемо-сдаточных испытаний.....	20

Введение

1. Область применения

Данная инструкция разработана в развитие методов диагностики современного состояния и прогнозных оценок материалов с использованием цементного вяжущего. В данной инструкции рассматривается метод, связанный с проведением экспертизы композиционных материалов на основе минерального вяжущего - цемента (растворов, бетонов) на предмет определения их свойств в зависимости от вида и дозировки вводимых добавок при производстве.

В данной инструкции, рассматривается метод исследования структуры растворов и определение характеристик поведения составляющих веществ путём фиксации их диэлектрических свойств во времени.

Инструкция предназначена для широкого применения как в научных так и в практических производственных целях. Может быть рекомендована к использованию инженерно-техническим персоналом, имеющим профессиональную подготовку в области исследования свойств материалов с применением физико-химических методов.

1.1 Термины и определения

- *Измеритель добротности* - прибор обеспечивающий измерения диэлектрических характеристик (диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость) исследуемых материалов в заданном диапазоне частот;
- *Добротность (Q)* - характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери в исследуемом материале;
- *Диэлектрические характеристики* - параметры характеризующие физические свойства материалов в определенный промежуток времени.
- *Диэлектрические потери* - поглощаемая материалом энергия высоко частотного электрического поля;
- *Добротность (Q)* характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери в исследуемом материале.
- *Электроды (графитовые покрытия)* - контактные приспособления для снятия показателей замеров измерений и передачи на основной прибор;
- *Оснастка* - приспособления, обеспечивающие надежное подключение к для фиксации образцов между электродами основного прибора;
- *Измерительная ячейка* - емкость из полиэтилена или полипропилена цилиндрической формы диаметром 60-80 мм, высотой 20-30 мм с надежно прилегающей крышкой и сплошными электродами (сталь или алюминий) на плоских поверхностях, изолированными от непосредственного контакта с цементным тестом в ячейке;
- *Прибор Вика* - прибор для определения нормальной плотности цементного теста;
- *Штангенциркуль* - инструмент для определения геометрических параметров образцов с заданной точностью;

-*Строительный раствор*- искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания рационально подобранной смеси вяжущего вещества, мелкого заполнителя, воды и добавок;

- *Цемент*- минеральное вяжущее.

Используемые в настоящем стандарте нормативные документы приведены в разделе 9-нормативные ссылки.

1.2. Описание метода

Диэлектрометрия (или диэлькометрия) – метод исследования структуры и свойств веществ путём определения их диэлектрических свойств – диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под действием электрического поля, $\text{tg}\delta$ - потери в нём энергии поля. При высокочастотном диэлькометрическом анализе используются емкостные измерительные ячейки и измерители добротности. При этом, экспериментально обычно определяют электрическую емкость и добротность измерительного контура. Добротность (Q) характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери в исследуемом материале.

При взаимодействии с портландцементом вода переходит в связанное состояние в составе гидросиликатов и гидроалюминатов. По уровню диэлектрических свойств можно исследовать изменение состояния воды при гидратации цемента и формировании структуры искусственного камня с течением времени, а также влияние химических и дисперсных минеральных добавок на эти процессы.

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери гидратированного цемента, содержащего полярные молекулы воды в различных состояниях (в составе кристаллогидратов, в пленочном адсорбированном и свободном), значительно превышают соответствующие свойства исходного цемента. В то же время, они много меньше, чем у воды в исходном состоянии. Свойства, в том числе механическая прочность цементного камня, во многом определяются состоянием воды и упорядоченностью структуры цементного теста, влияющих на структуру формирующегося цементного камня.

Метод определения оптимальной дозировки добавок основан на измерении диэлектрических характеристик цементного теста нормальной густоты с различной дозировкой вводимых добавок.

Изменение диэлектрических свойств цементного камня с течением времени происходит по непрерывной зависимости без экстремумов. При этом существует тесная взаимосвязь между прочностью цементного камня и его диэлектрическими характеристиками. У цементного камня с большей прочностью диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость меньше.

Определение оптимального количества добавок является важной технологической задачей, так как это позволяет повысить эксплуатационные

свойства изделий (механическую прочность, долговечность, коррозионную стойкость и др.).

В качестве добавок могут быть исследованы дисперсные минеральные вещества, растворы электролитов, поверхностно-активные вещества (пластификаторы и суперпластификаторы, пеногасители, микропорообразователи).

Дозировка добавки, при которой диэлектрические потери цементного теста минимальны, является оптимальной в данных условиях.

2. Общие требования

2.1. Настоящая инструкция устанавливает в том числе и основные требования по организации безопасного проведения исследовательских работ на приборе измерителе добротности.

2.2. Ответственность за разработку и реализацию мер по обеспечению безопасности при проведении исследовательских работ на приборе возлагается на руководителя подразделения, а также лиц, в установленном порядке назначенных ответственными за обеспечение техники безопасности.

2.3. К комплексу лабораторных исследований относятся производственные операции, связанные с применением лабораторного оборудования работающего под напряжением. (Измеритель добротности (или LCR-метр)
Рис.1.

2.4. Требования настоящей инструкции распространяются как на работы, выполняемые подразделениями предприятия, так и на работы, выполняемые сторонними организациями.

2.5. К проведению огневых работ допускаются лица прошедшие специальную подготовку и инструктаж.

2.6. Исследовательские лабораторные работы подразделяются на два этапа: подготовительный и основной, т.е. этап непосредственного проведения исследовательских работ.

2.7. Исследовательские лабораторные работы могут проводиться только при наличии разрешения, подписанного руководителем подразделения, где выполняются работы, и утвержденного техническим или научным руководителем или его заместителем, или заведующим лабораторией.

В не стандартных ситуациях допуск на проведение лабораторных работ может выдаваться заведующим лабораторией подразделения, где должны быть эти работы, или лицом, его замещающим. В этом случае лабораторные работы проводятся под непосредственным руководством лица, выдавшего допуск, с обязательным уведомлением научного или технического руководителя подразделения или организации.

3. Допуск на проведение работ с использованием оборудования, работающего под напряжением

3.1. К работе с электрифицированным прибором допускаются лица, прошедшие обучение и проверку знаний инструкции по охране труда и инструктаж о допуске к выполнению работ с применением электрифицированного прибора.

	ФГБОУ ВПО «НГАСУ(Сибстрин)»	ИНСТРУКЦИЯ <i>по определению оптимальной дозировки добавок в раствор диэлектromетрическим методом</i>	стр. 5
---	--	---	--------

3.2. Электроприборы выпускается следующих классов:

- а). 1 – электроприбор, у которого все детали, находящиеся под напряжением, имеют изоляцию и штепсельная вилка имеет заземляющий контакт. Под напряжением детали могут быть с основной, а отдельные детали с двойной или усиленной изоляцией;
- б). 2 – электроприбор, у которого все детали, находящиеся под напряжением, имеют двойную или усиленную изоляцию;
- в). 3 – электроприбор на номинальное напряжение не выше 42В, у которого ни внутренние, ни внешние цепи не находятся под другим напряжением.

Предназначен для питания от автономного источника тока или от общей сети через изолирующий трансформатор (либо преобразователь), напряжение холостого хода которого должно быть не выше 50В, а вторичная эл. цепь не должна быть соединена с землей.

3.3. Электроприбор, питающийся от сети, должен быть снабжен несъемным гибким кабелем со штепсельной вилкой.

Для присоединения однофазного электроприбора шланговый кабель должен иметь три жилы: две – для питания, одну для заземления. Для присоединения трехфазного прибора применяется четырехжильный кабель, одна жила которого служит для заземления. Эти требования относятся только к электроприбору с заземляемым корпусом.

3.4. Доступные для прикосновения металлические детали электроприборы класса 1, которые могут оказаться под напряжением в случае повреждения изоляции, должны быть соединены с заземляющим зажимом. Электроприборы класса 2 и 3 не заземляются.

3.5. Перед началом работы с прибором должны быть проверены:

- Комплектность и надежность крепления деталей;
- Исправность кабеля и штепсельной вилки, целостность изоляционных деталей корпуса, наличие и исправность защитных кожухов (внешним осмотром);
- Четкость работы выключателя;
- Работа на холостом ходу.

3.6. У электроприбора, кроме того, должна быть проверена исправность цепи заземления между его корпусом и заземляющим контактом.

3.7. Электроприбор, не соответствующий хотя бы одному из перечисленных требований или с просроченной датой периодической проверки, для использования запрещается..

3.8. Кабель электроприбора должен быть защищен от случайного повреждения и соприкосновения его с горячими, сырыми и масляными поверхностями.

3.9. Лицам, работающим с электроприбором, разбирать и ремонтировать самим инструмент, кабель, штепсельные соединения и другие части запрещается.

3.10. Обрабатывать на электроприборе мокрые детали запрещается.

3.11. Оставлять без надзора электроприбор, присоединенный к сети, а также передавать его лицам, не имеющим права с ним работать, запрещается.

3.12. Если во время работы обнаружится неисправность электроприбора или работающий с ним почувствует хотя бы слабое действие тока, работа должна быть немедленно прекращена а неисправный прибор сдан для проверки и ремонта.

3.13. Запрещается работать электроприбором при возникновении хотя бы

одной из следующих неисправностей:

- повреждение штепсельного соединения, кабеля или его защитной трубки;
- повреждение защитного кожуха;
- нечеткая работа выключателя;
- искрение соединений, сопровождающееся появлением огня на его поверхности;
- появление дыма или запаха, характерного для горячей изоляции;
- поломка или появление трещин в защитном корпусе;
- повреждение рабочей части прибора.

3.14. Электроинструмент и вспомогательное оборудование к нему должны подвергаться периодической проверке не реже 1 раза в 6 мес.

3.15. После ремонта электроприбор должен быть подвергнут испытаниям.

3.16. Результаты проверок и испытаний электроприбора, должны заноситься в «Журнал учета, проверки и испытаний электроприбора и вспомогательного оборудования к нему».

3.17. Хранить электроприбор и вспомогательное оборудование к нему следует в сухом помещении, оборудованном специальными стеллажами, полками, ящиками, обеспечивающими его сохранность. Кроме того должны выполняться требования к условиям хранения, указанные в паспорте электроприбора

4. Подготовительные работы

4.1. Оборудование и материалы

- Измеритель добротности (или LCR-метр), обеспечивающий измерения в диапазоне частот 100 кГц – 300 МГц; Прибор и его принципиальная схема представлены на рисунках 1 и 2.

- Электроды (сталь) и оснастка для фиксации образцов между электродами, обеспечивающие надежное подключение к контактам измерителя добротности;

- штангенциркуль;
- графитовые стержни.

Измерительная ячейка из полиэтилена или полипропилена цилиндрической формы диаметром 60-80 мм, высотой 20-30 мм с надежно прилегающей крышкой и сплошными электродами (сталь или алюминий) на плоских поверхностях, изолированными от непосредственного контакта с цементным тестом в ячейке;

- прибор Вика;
- весы для цемента и воды с дискретностью 0,1 г;
- весы для добавок с дискретностью 0,01 г;
- сферическая чаша, лопатки, трамбовки по ГОСТ 310.1-76*



Рис.1 Измеритель добротности (или LCR-метр).

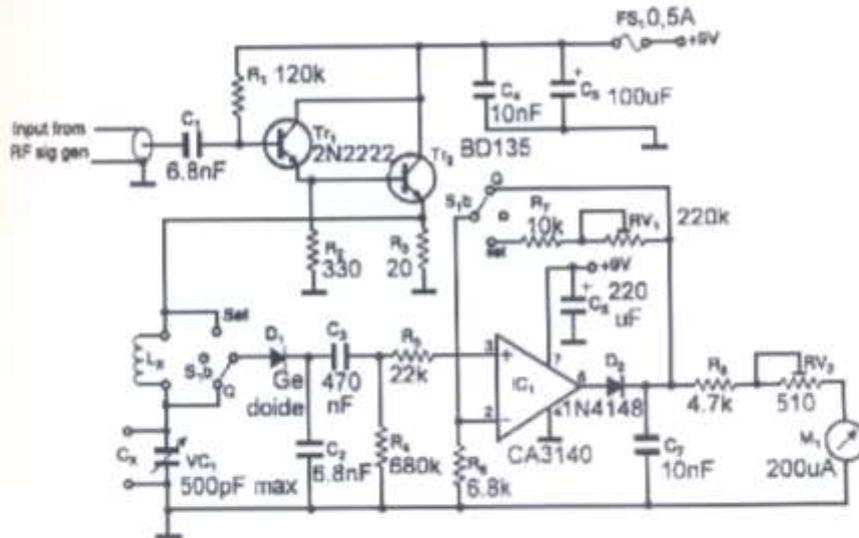


Рис. 2 Принципиальная электрическая схема прибора

4.2. Подготовка образцов

Каждая партия исследуемых строительных растворов готовится в соответствии с ГОСТ 5802-86 по согласованному и утвержденному технологическому регламенту.

Свойства строительных растворов включают свойства растворных смесей и затвердевшего раствора.

Основные свойства растворных смесей:

- подвижность;
- водоудерживающая способность;
- расслаиваемость;
- температура применения;
- средняя плотность;
- влажность (для сухих растворных смесей).

Каждый образец цементного теста с исследуемой добавкой готовится непосредственно перед проведением измерений. Значения проверяемых дозировок добавки назначаются, исходя из вида, свойств и дисперсности добавки, рекомендаций производителя, практики работы с подобными веществами. При определении оптимального количества добавки проверяется

не менее 3 различных ее дозировок, значения которых различаются на равные интервалы. Величины интервалов варьирования и количество проверяемых дозировок зависят от целей проведения проверки (первичные ориентировочные испытания, определение оптимума в рекомендованном диапазоне, уточнение требуемого значения и т.д.).

Образцы исследуемого и калибровочных растворов готовятся из составов подготовленных компонентов растворов с помощью стандартного оборудования в соответствии с требованиями ГОСТ 28013-98*, ГОСТ 25328; ГОСТ 8736; ГОСТ 24211; ГОСТ 23732 (см. раздел нормативные ссылки).

Приготовление цементного теста нормальной густоты производится в соответствии с ГОСТ 310.1-76* Если исследуемая добавка оказывает влияние на водопотребность цемента, то производится экспериментальный подбор требуемого количества воды с использованием прибора Вика для определения нормальной густоты цементного теста.

При подготовке цементного теста фиксируется время от затворения его водой. После приготовления цементного теста с добавкой производится наполнение измерительной ячейки в два приема с уплотнением при помощи трамбовки. При этом крышка ячейки должна плотно, без зазора прилегать к поверхности цементного теста в ячейке.

Приготовление цементного теста с каждой дозировкой добавки и измерение его характеристик производится не менее 3 раз.

Во время подготовки образцов к испытаниям и проведению испытаний соблюдаются температурно-влажностные и другие условия, предусмотренные НД на проведение испытаний (см. раздел 8).

5. Методы контроля растворных смесей

5.1 Пробы растворных смесей отбирают в соответствии с требованиями 5.4, 5.4.1 и 5.4.2.

5.2 Материалы для приготовления растворных смесей испытывают в соответствии с требованиями стандартов и технических условий на эти материалы.

5.3 Качество химических добавок определяют по показателю эффективности их действия на свойства строительных растворов по ГОСТ 30459.

5.4 Концентрацию рабочего раствора добавок определяют ареометром по ГОСТ 18481 в соответствии с требованиями стандартов и технических условий на добавки конкретных видов.

5.5 Удельную эффективную активность естественных радионуклидов Аэфф в материалах для приготовления растворных смесей определяют по ГОСТ 30108.

5.6 Подвижность, среднюю плотность, водоудерживающую способность и расслаиваемость растворных смесей определяют по ГОСТ 5802.

5.7 Объем вовлеченного воздуха растворных смесей определяют по ГОСТ 10181 (Измененная редакция, Изм. № 1).

5.8 Температуру растворных свежеприготовленных смесей измеряют термометром, погружая его в смесь на глубину не менее 5 см.

5.10 Влажность сухих растворных смесей определяют по ГОСТ 8735.

6. Проведение работ по измерению параметров процесса изменения диэлектрических характеристик цементного теста

Проведение измерений производится при температуре в помещении $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 60%.

Каждое измерение для цементного теста с добавкой исследуемой дозировки производится по прошествии одного и того же времени после затворения водой.

Для проведения диэлектрических измерений ячейка с образцом цементного теста подключается к измерителю добротности (Рис.1). Снимаются показания прибора по электрической емкости и добротности на каждой используемой частоте. При исследовании цементного теста рекомендуется использовать частоты 1, 1,5 или 2 МГц.

7. Обработка и регистрация результатов измерений

Результаты каждого испытания записываются исследователем в рабочий журнал, результаты испытаний обрабатываются в соответствии с установленным НД порядком и регистрируются. Результаты испытаний для целей исследования фиксируются в журнале по форме Приложения 1.

Для каждого измеренного образца цементного теста определяется добротность и рассчитывают средние значения тангенса угла диэлектрических потерь. Расчет средних значений производится по ГОСТ 10180.

Тангенс угла диэлектрических потерь рассчитывается по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1}{Q_1} \cdot \frac{\Delta Q}{Q_2 \cdot \Delta C} \quad (2)$$

где C_1 и Q_1 – емкость и добротность измерительной ячейки без образца (цементного теста);

C_2 и Q_2 – то же, с образцом;

$\Delta Q = Q_1 - Q_2$; $\Delta C = C_1 - C_2$.

После этого рассчитываются средние показатели характеристик для каждой дозировки добавки.

Значения характеристик наносятся на координатную плоскость: по горизонтальной оси – дозировка добавки, по вертикальной – соответствующая характеристика (добротность, диэлектрические потери).

Производится оценка оптимальной дозировки добавки. Она соответствует добротности измерительного контура, а минимальному значению тангенса угла диэлектрических потерь для исследуемого интервала дозировок вводимой добавки.

По результатам испытания оформляется протокол измерений (Приложение 2).

Протокол измерений оформляется руководителем группы исследователей, подписывается научным руководителем темы, регистрируется

руководителем группы в «Журнале регистрации протоколов испытаний» (Приложение 3).

Пересмотр протокола испытаний может быть проведен только в исключительных случаях:

- при получении дополнительной информации об исследуемых материалах;

- при обнаружении текстовых неточностей и ошибок в результатах.

Если при ведении записей была допущена ошибка, то эта запись зачеркивается и рядом делается новая, исправление цифр не допускается. Новая запись подписывается исследователем и руководителем группы.

Изменения в протокол испытаний вносят только до его размножения и рассылки и по согласованию с руководством ИЛ.

Решение о необходимости внесения корректировок или дополнений в оформленный протокол испытаний принимается руководителем ИЛ.

Корректировки и дополнения протокола после его выпуска оформляют как отдельный документ со ссылкой, что они используются только вместе с протоколом испытаний.

Ответственный за корректировку и дополнения протоколов сертификационных испытаний - руководителя ИЛ.

Протоколы после согласования и оформления с результатами испытаний направляют Заказчику.

8. Хранение информации.

По окончании работ по исследованиям, протоколы испытаний с сопровождающими документами передаются для хранения в архиве ИЛ.

Хранение информации об испытаниях организуется следующим образом:

а) журналы испытаний хранят в специально отведенном месте в испытательной лаборатории;

б) информация, поступившая с объектом исследования, письма-заявки или решения, журнал регистрации заявок, переписка с Заказчиком и органами надзора – хранятся в группе обеспечения ИЛ в сейфе;

в) срок хранения документов в архиве – 5 лет;

г) доступ к документам осуществляется только с разрешения руководителя ИЛ.

9. Нормативные ссылки

1. ГОСТ 4.233-86 СПКП. Строительство. Растворы строительные. Номенклатура показателей
2. ГОСТ 5802-86 Растворы строительные. Методы испытаний
3. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний
4. ГОСТ 8736-93 Песок для строительных работ. Технические условия
5. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия
6. ГОСТ 10354-82 Пленка полиэтиленовая. Технические условия
7. ГОСТ 18481-81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Технические условия
8. ГОСТ 23732-79 Вода для бетонов и растворов. Технические условия
9. ГОСТ 25328-82 Цемент для строительных растворов. Технические условия
10. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия
11. ГОСТ 310.1-76* «Цементы. Методы испытаний. Общие положения»
12. ГОСТ 30459-96 Добавки для бетонов. Методы определения эффективности
13. Бердов Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства композиционных строительных материалов: монография / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова: Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т (Сибстрин). – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2013. – 124 с.
14. Заринский В. А. Диэлькометрия // Химическая энциклопедия, Т.2. – М.: Советская энциклопедия, 1990 – с. 210.
15. Заринский В. А. Высокочастотный химический анализ / В. А. Заринский, В. И. Ермаков. – М.: Наука, 1970 – 200 с.
16. Хиппель А. Р. Диэлектрики и их применение. Перев. с англ. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1959. – 336 с.
17. Водопьянов К. А. Температурно-частотная зависимость для диэлектрических потерь в кристаллах с полярными молекулами // Доклады АН СССР. – 1952 г. – т. 94, № 5 – с. 919-921.

