В. И. Клапченко Г. Е. Краснянский И. А. Азнаурян

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

УДК 539.2; 541.1; 542.269

Клапченко В. И., Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А. Электрофизические исследования строительных материалов: Монография. – Киев, 2002. – 84 с.

В книге излагаются результаты теоретических и электрофизических исследований экспериментальных строительных материалов, проводившихся на протяжении ряда лет на кафедре физики Киевского Национального университета строительства и архитектуры. Рассмотрены вопросы, связанные со структурообразованием вяжущих на ранних стадиях твердения, кинетикой диффузии влаги и льдообразования при одностороннем замораживании бетона, управлением технологией электропроводных вяжущих контактного твердения.

Рецензент:

Потапенко Г.Д., кандидат физико-математических наук

ISBN 5-8238-0782-1

© В.И. Клапченко, Г.Е. Краснянский, И.А. Азнаурян, 2002.

Киев 2002

#### Введение

Одним из основных направлений увеличения выпуска сборного железобетона является сокращение продолжительности твердения изделий, которое в значительной степени определяется длительностью тепловой и механической обработки (временем приложения механических воздействий). Для автоматического поддержания наиболее эффективного режима такой обработки, возможности его корректировки в зависимости от свойств цемента, наполнителя и состава бетона, необходима информация о кинетике структурообразования и гидратации используемого вяжущего. Для получения такой информации предлагается метод, основанный на измерении электропроводности и диэлектрической проницаемости вяжущих в процессе твердения.

Выбор указанного метода обусловлен его высокой чувствительностью к изменениям в химическом составе и структуре новообразований, состоянии гидратной воды, температуры смеси, концентрации и подвижности ионов, диссоциированных на определенных стадиях твердения. В связи с этим, данные по кинетике электропроводности и диэлектрической проницаемости могут быть использованы для идентификации стадий гидратации вяжущего и, в частности, определения временных интервалов, соответствующих периоду формирования его структуры.

Применение предлагаемого метода на практике позволяет автоматизировать режим тепловой и механической обработки бетона, что дает возможность получения изделий с необходимой прочностью при минимальной его продолжительности и энергоемкости.

Анализ кондукто- и потенциометрических исследований кинетики формирования цементного камня показывает, что основным фактором, лимитирующим их дальнейшее развитие, являются трудности методического характера. В связи с этим в разделе 1.1 было значительное внимание уделено оптимизации экспериментальной методики. Здесь представлены результаты потенциометрических кондукто-И исследований шлакопортландцементного вяжущего в первые часы после затворения и при 16-ти суточном твердении.

В разделе 1.2 излагаются результаты электрофизических исследований начальных стадий структурообразования в

шлакощелочном вяжущем. При этом основное внимание уделено вопросу о роли щелочных катионов, имеющем особое значение для управления структурообразованием шлакощелочных бетонов. Приведены данные сравнительных измерений электропроводности и диэлектрической проницаемости шлакощелочного и цементного камня в возрасте 28 суток при различных условиях хранения образцов. Полученные результаты позволили рекомендовать преимущественное использование шлакощелочных вяжущих для изготовления бетонных изделий в тех случаях, когда их электропроводность является существенной или даже лимитирующей характеристикой.

В разделе 1.3 представлены результаты кондуктометрических исследований процессов формирования структуры твердеющих тампонажных растворов. Проведена интерпретация зависимостей кинетики твердения и физико-технических характеристик тампонажных растворов от концентрации добавок.

Результаты измерений электропроводности цементно-песчаных вяжущих при различных концентрациях наполнителя и соотношения размеров зерен в течение первых часов после затворения приведены в разделе 1.4. Исследовано влияние наполнителя на процессы, происходящие на определенных стадиях гидратации, которые определяют набор прочности вяжущих.

Одной из важнейших характеристик строительных материалов является их морозостойкость. При этом стандартный метод ее определения, основанный на фиксации числа циклов попеременного замораживания и оттаивания, не учитывает, что в большинстве реальные конструкции подвержены одностороннему случаев замораживанию. Для более детального изучения механизмов морозного разрушения стройматериалов необходимо иметь информацию о кинетике миграции влаги в процессе одностороннего замораживания и кинетике льдообразования. В разделе II показано, что такая информация может быть получена на основании результатов кондуктометрических измерений. Разработанная методика позволила определить скорости распространения фронта льдистости и влагопроводности в зависимости от состава образцов цементно-песчаных растворов и условий их хранения. Полученные данные дают более достоверную картину поведения бетона при знакопеременной температурной нагрузке в условиях различного начального влагосодержания, чем это предусмотрено действующими нормативными документами.

В настоящее время в энергетическом и транспортном строительстве широко применяются электропроводные бетоны (бэтелы), содержащие цемент и продукты высокотемпературной обработки углей в качестве токопроводящей фазы. Их существенным недостатком является значительное снижение прочности при увеличении содержания электропроводящей добавки. С этой точки зрения перспективными являются электропроводные вяжущие контактного твердения на основе смесей металлических порошков и гидросиликатов нестабильной структуры, в которых токопроводящей компонент способствует синтезу прочности материала.

В разделе 3.1 приведены результаты исследования поведения электропроводности на постоянном токе плотно спрессованных смесей гранулярная медь – гидросиликат кальция при изменении содержания металла и приложенного давления. Проведено сопоставление экспериментальных результатов с полученными на основании теории протекания зависимостями электропроводности металлосиликатных материалов от давления и исходной объемной доли металлического компонента. Полученные уравнения позволяют назначать оптимальную концентрацию проводящих добавок и уточнять технологию электропроводных вяжущих контактного твердения с заданными характеристиками, что обеспечивает снижение стоимости за счет экономии проводящего наполнителя и повышение качества материалов.

В разделе 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований критического поведения электропроводности и диэлектрической проницаемости металлосиликатных материалов в диапазоне частот переменного тока 100 Гц – 15 кГц. На основании сопоставления данных эксперимента с полученными при использовании гипотезы подобия теоретическими зависимостями, предложена модель процесса электропереноса в указанных системах. эффект резкого возрастания диэлектрической Обнаруженный происходящего наряду со скачкообразным проницаемости, увеличением проводимости вяжущих вблизи порога протекания, позволил рекомендовать их в качестве эффективных облицовочных радиопоглощающих материалов.

## РАЗДЕЛ 1

# Исследование начальных стадий структурообразования вяжущих

# 1.1. Разработка методики исследования кинетики формирования цементного камня по электропроводности

Цементное тесто с электрофизической точки зрения является концентрированным псевдоэлектролитом с переменными параметрами: ионной силой, активностью, проводимостью, вязкостью [1, 2]. Указанное обстоятельство обусловливает возможность изучения процессов гидратации и структурообразования вяжущих при помощи кондуктометрических и потенциометрических методик.

Кондуктометрические методы информацию дают об электропроводности **(σ)** твердеющего цементного теста, определяющейся концентрацией ионов, составом жидкой фазы и зависящей от физико-химических процессов структурообразования (пересыщения, тепловыделения, степени гидратации и т.д.). Потенциометрический метод основан на измерении потенциала (ф), возникающего на границе электрод-цементное тесто. Этот потенциал обусловлен структурой двойного электрического слоя, которая, в свою очередь, зависит от электрохимических процессов на границе раздела.

Для цементного теста применимы все методы измерения электропроводности, которые используются в практике физикохимических исследований растворов электролитов высокой концентрации. Основная проблема заключается в оптимальном выборе частоты тока, используемого при измерении сопротивления, электродов и конструкции кондуктометрической ячейки с целью уменьшения погрешностей, обусловленных поляризационными и тепловыми эффектами.

Известно, что наименьшее поляризационное сопротивление (**R**<sub>S</sub>) наблюдается для платинированных платиновых электродов. Поскольку, однако, использование платинированной платины в твердеющем цементном тесте затруднено из-за значительных механических и химических повреждений, приходится в качестве

электродов применять другие материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью. К ним, в частности, относятся (в порядке увеличения **Rs**) титан, сплав монель, нержавеющая сталь, никель, латунь.

На величину **R**s существенное влияние оказывают состояние поверхности электродов и симметричность их расположения в ячейке. С развитием истинной поверхности электродов из-за снижения плотности тока поляризации величина **R**s уменьшается. В то же время, если цилиндрические электроды имеют разные радиусы, а плоские – различную величину видимой поверхности, то поляризационные явления, возникающие в соседние полупериоды, нейтрализуются не полностью из-за различной плотности тока у электродов, что может приводить к значительному увеличению **R**s.

Как показано, например в [3], для различных электродов в растворах различных концентраций

$$\mathbf{R}_{\mathbf{S}} = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\omega}^{-3/2}, \qquad (1.1.1)$$

где  $\omega$  - циклическая частота переменного тока; К – константа.

Принято считать, что при прочих равных условиях  $\mathbf{R}_{s}$  достигает незначительной величины на частотах свыше 1 кГц. Зависимость (1.1.1) дает также возможность исключить вклад  $\mathbf{R}_{s}$  в измеренное сопротивление. Для этого проводят измерения на нескольких значительно различающихся между собой частотах и экстраполяцией  $\mathbf{2}/\mathbf{2}$ 

линейной зависимости  $\mathbf{R}_{\mathbf{S}}(\omega^{-3/2})$  к нулю, когда  $\mathbf{R}_{\mathbf{S}}=0$ , получают истинную величину сопротивления.

Большое значение для точности измерений имеет оптимальный выбор величины приложенного к ячейке напряжения U. C одной стороны, с увеличением U возрастает чувствительность отдельного измерения, с другой – увеличивается погрешность вследствие нагревания электролита током, проходящим через ячейку. Для уменьшения указанной погрешности необходимо предельно сокращать время отдельного измерения и применять ячейки с большим значением константы и как можно большего объема.

В настоящей работе при кондуктометрических измерениях твердеющего цементного теста использовался зондовый датчик

сопротивления, представляющий собой трубку из нержавеющей стали, в которую коаксиально помещался титановый сердечник. Совмещение в одном зонде двух электродов позволило исключить погрешности в показаниях сопротивления из-за изменений расстояния между электродами в процессе схватывания цементного теста. Указанный датчик погружался в ячейку, представляющую собой стеклянный стакан, объемом 150 мл. В качестве измерительного устройства использовался низкочастотный RC-мост, специально предназначенный для измерения емкости и **tgð** конденсаторов с большими потерями (подобным конденсатором является образец цементного теста с помещенными в нем металлическими электродами). Питание моста осуществлялось от звукового генератора (U=4÷6 B), а индикатором баланса являлся электронный осциллограф.

Указанная измерительная схема позволяла получать отдельно значения емкости и активной составляющей полного сопротивления образца в диапазоне частот 100 – 20000 Гц. Точность измерения **R** при этом составляла около 3 %, а **C** – около 10%. В отдельных случаях использовался и серийный мост переменного тока.

Измерения емкости образца через 7 суток после замешивания показали, что она зависит от частоты, т.е. эквивалентная схема ячейки, по-видимому, сложнее, чем простая параллельная или последовательная RC-цепь. Тем не менее, для приближенного описания параметров ячейки с цементным тестом нами использовалась параллельная эквивалентная схема.

С трудностями методического характера приходится сталкиваться и при изучении процессов твердения цементного камня на основании потенциометрической методики. При этом особое значение имеет выбор электродов, условий измерения и самого измерительного устройства. Использование электродов, не вступающих в химическое взаимодействие с исследуемой средой (индифферентных) дает возможность получать информацию об электрофизических процессах, проходящих в данной дисперсионной среде. В случае твердеющего цементного камня такими электродами могут быть: платина, графит, молибден, вольфрам и некоторые другие. В то же время, электроды, подверженные коррозии в данной среде, позволяют исследовать и процессы, происходящие на

поверхности самого электрода. Указанное обстоятельство может использоваться, в частности, для изучения процессов коррозии стальной арматуры в цементных растворах и бетонах. При этом важное значение имеет обеспечение постоянства химического состава материала электрода.

Для исследования изменения скачка потенциала на границе металл – электролит в качестве эталона применяются стандартные электроды сравнения, которые, в отличие от других электродов, должны соответствовать следующим требованиям [3]:

- 1) потенциалопределяющая электродная реакция должна быть термодинамически обратимой;
- электроды должны бать слабо поляризуемые, т.е. мало изменять свой потенциал при прохождении тока;
- 3) они должны обладать высокой воспроизводимостью и сохранять постоянство потенциала при работе в различных условиях.

Выше перечисленные требования применимы к ограниченному числу электродов. Из этих электродов при измерении **ф** в твердеющем цементном тесте наилучшие результаты дают коломелевый и хлорсеребряный.

Критерием выбора потенциометрического измерительного устройства является отсутствие отбора мощности, приводящего к поляризации электродов. Если указанное условие не соблюдается, то электроды будут работать как необратимые источники и ф примет величину меньшую, чем при равновесных условиях. Для максимального уменьшения потребляемой от цепи мощности при измерении ЭДС системы «электроды – цементное тесто» должны применяться электронные потенциометры с высоким входным сопротивлением.

В нашей потенциометрической установке в качестве индифферентных индикаторных электродов использовались молибденовые и бронзовые стержни диаметром 1,5 и 4 мм соответственно, покрытые эпоксидной смолой так, что длина рабочей части составляла 8 – 10мм. Молибденовые электроды специально покрывались окисной пленкой, что обеспечивало высокую воспроизводимость и устойчивость их потенциала. Как эталон применялся хлорсеребряный электрод с солевым мостом из насыщенного раствора KCl. Контакт солевого моста с цементным тестом осуществлялся посредством асбестовой набивки отверстия в

резиновой пробке, которая на 15 мм выступала из корпуса электрода. Такая конструкция позволяла помещать электрод в цементное тесто, не опасаясь его механических повреждений. Измерения ЭДС электродной системы проводились при помощи pH-метра (входное сопротивление  $\mathbf{R}_{BX}$ =1000 МОм) и цифрового вольтметра ( $\mathbf{R}_{BX}$ =100 МОм).

Параллельно измерениям сопротивления и электродных потенциалов определялись сроки схватывания цементного теста при помощи прибора Вика.

Апробация описанной выше методики проводилась для шлакопортландцемента Здолбуновского завода (В/Ц=0,27).

На рис.1.1.1 представлены результаты измерений на частотах 1, 10 20 кГц электрического сопротивления И шлакопортландцементного теста в первые часы после затворения, когда фазовые превращения проходят наиболее интенсивно. Анализ рис.1.1.1 показывает, что электропроводность цементного теста вначале возрастает и достигает максимального значения через 30 мин после затворения. Затем несколько уменьшается и через 2 часа 10 мин на кривой наблюдается второй максимум, сразу же после которого уменьшение электропроводности происходит резкое И приблизительно не четвертом часу – ее временная стабилизация.

Полученная экспериментальная зависимость может быть интерпретирована на основании современных представлений о структурообразовании цементного камня. Весь процесс структурообразования можно условно разделить на три основных этапа, частично налагающихся во времени:

- 1) гидратация зерен сопровождается растворением, диспергированием и созданием значительных пересыщений относительных гидратных новообразований;
- 2) объединение продуктов гидратации в пространственный каркас коагуляционной структуры;
- 3) кристаллизационное сращивание новообразований с постепенным изменением структуры цементного камня.

При этом существенно, что реакции гидролиза и гидратации, проходящие после затворения цемента, сопровождаются экзотермическими эффектами, а с повышением температуры электропроводность цементного теста возрастает. С учетом вышесказанного первый максимум на кривой электропроводности можно сопоставить с резким увеличением концентрации





ионов в растворе в результате реакций гидролиза. Последующее медленное уменьшение электропроводности свидетельствует об уменьшении сечения ионного проводника вследствие выпадения кристаллов из раствора, т.е. – о начале кристаллизации. Наблюдающийся затем небольшой горизонтальный участок кривой (рис.1.1.1) может быть объяснен влиянием двух противоборствующих факторов: растворения и кристаллизации. Начало этого участка соответствует началу схватывания цементного теста по Вика (1 час 15 мин).

После второго максимума, соответствующего образованию насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$  (при этом некоторую роль, повидимому, играют и проходящие в этот промежуток времени экзотермические процессы), электропроводность в течение двух часов заметно уменьшается, что указывает на преобладающую роль процессов кристаллизации. Следующий затем участок постоянной электропроводности, совпадающий по времени с концом схватывания по Вика (4 часа 45 мин), свидетельствует о временной электрохимической стабилизации в цементном тесте в этот период, и объясняется, очевидно, влиянием двух основных факторов – выпадением из раствора твердых новообразований, которое приводит к уменьшению электропроводности, и выделением тепла, приводящим к ее увеличению. В дальнейшем влияние первого фактора постепенно возрастает, и электропроводность уменьшается (рис.1.1.2).

На ход кривой электропроводности при 16-ти суточном твердении (рис.1.1.2) существенное влияние должно оказывать изменение температуры и влажности окружающей среды.

Значительный интерес представляет изменение емкости ячейки с цементным тестом в процессе твердения. Из рис.1.1.2 видно, что емкость ячейки при 16-ти суточном твердении непрерывно уменьшается. Такой ход кривой C(t) может быть объяснен, если предположить, что изменение емкости происходит вследствие изменения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  цементного образца. Значение последней в основном определяется наличием и состоянием воды в цементном тесте, поскольку  $\varepsilon$  для воды существенно больше, чем для его остальных компонентов. При связывании молекул воды в процессе гидратации они перестают принимать участие в ориентационной поляризации. Кроме того, количество воды в образце уменьшается за счет испарения. Указанные факторы обусловливают понижение диэлектри-



Рис. 1.1.2. Кинетика удельной электропроводности **о** и емкости **С** цементного теста при 16-ти суточном твердении (шлакопортландцемент):

> 1 – σ (v=1 кГц); 2 – σ (v=20 кГц); 3 – С (v=1 кГц), 4 – температура воздуха.

ческой проницаемости цементного образца, что и приводит к уменьшению емкости ячейки. (Статическая диэлектрическая проницаемость для свободной воды при t=20 °C равна 81, в то время как для связанной -  $\leq 2$ ).

Результаты измерений ЭДС системы «электроды - цементное тесто» в первые часы после затворения приведены на рис.1.1.3. В случае шлакопортландцемента использовались два одинаковых металлических электрода (молибденовых либо бронзовых).

Такая экспериментальная схема позволяет в каждый момент времени фиксировать разность потенциалов двух одинаковых электродов, которая может быть отлична от нуля только тогда, когда локальная концентрация потенциалопределяющих ионов у электродов различна.

Действительно, в случае обратимой электрохимической цепи выражение для равновесного потенциала металлического электрода имеет вид:

$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}_0 + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \mathbf{a} \,, \qquad (1.1.2)$$

где  $\phi_0$  - стандартный потенциал, характерный для данного металла; **R** – универсальная газовая постоянная; **T** – абсолютная температура; **F** – число Фарадея; **n** – валентность; **a**– активность (величина, пропорциональная концентрации) потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода. Отсюда следует, что:

### $\Delta \phi = \phi_1 - \phi_2 \neq 0$ , если $a_1 \neq a_2$ .

В проведенных к настоящему большинстве времени потенциометрических исследованиях цементного теста использовались электроды сравнения и лишь в некоторых измерялась ЭДС для двух одинаковых металлических электродов. Представленная на рис.1.1.3 зависимость ЭДС от времени для молибденовых электродов подобна таковой, полученной в [5], где использовались электроды из графита и латуни. В то же время, бронзовые электроды позволяют получить кривую, ход которой соответствует зависимостям из работы [6], и которая легче поддается трактовке на основании кристаллизационной модели. Действительно, рост ЭДС в начальный период после затворения может быть отнесен за счет увеличения концентрации ионов при растворении и образовании пересыщенного раствора. Последую-





щее снижение ЭДС соответствует образованию коагуляционных структур, а ее стабилизация – интенсивной кристаллизации и перекристаллизации метастабильных фаз. Вследствие линейной зависимости ЭДС от температуры определенную роль, по-видимому, играют и экзотермические эффекты, сопровождающие реакции гидролиза и гидратации.

Максимум ЭДС на кривой (рис.1.1.3) при t=2 часа 5 мин и точка перегиба при t=4 часа 30 мин соответствуют началу и концу схватывания цементного теста по Вика. На зависимости, полученной для молибденовых электродов, первая экстремальная точка не наблюдается, тогда как концу схватывания также можно сопоставить точку перегиба при t=4 часа 30 мин.

Еще в работе [5] было показано, что кинетика ЭДС системы «металлические электроды – цементное тесто» зависит от материала электродов. Указанное обстоятельство подтверждается и нашими исследованиями. С этой точки зрения более перспективными представляются непосредственные измерения скачка потенциала на границе электрод – цементное тесто, возможные при использовании электродов сравнения. Такое исследование было проведено в настоящей работе для шлакощелочного цемента.

# 1.2. Исследование роли щелочных катионов на ранних стадиях структурообразования шлакощелочного вяжущего [7]

Шлакощелочные цементы и бетоны на их основе по ряду важнейших характеристик являются одними из наиболее перспективных строительных материалов [8]. Для управления их структурообразованием с целью получения материалов с оптимальными свойствами необходима всесторонняя информация о механизмах взаимодействия шлака со щелочным раствором. Важное значение при этом имеет вопрос о роли щелочных ионов в процессах, сопровождающих твердение вяжущего.

В соответствии с современными представлениями, базирующимися в основном на реологических, дифференциально – термических и рентгеновских данных [8-10], катионы щелочных металлов, вносимые в систему щелочным затворителем, на начальном этапе гидратации играют роль катализатора деструкции шлака. В дальнейшем они становятся структурообразующим компонентом новообразований шлакощелочного вяжущего. Приведенные в настоящей работе результаты электрофизических исследований, дающих непосредственную информацию о концентрациях и подвижности ионов, диссоциированых на определенной стадии твердения и состояния гидратной воды, позволяют дополнить соответствующую картину и, в частности, оценить временные интервалы, когда тот или иной из указанных видов взаимодействия является превалирующим. Измеренные при этом электрические параметры представляют также и самостоятельный интерес с точки зрения расширения области применения данных материалов: в строительстве, электроэнергетике, на железнодорожном транспорте, в электрометаллургии.

Для изготовления образцов использовался запорожский шлак и метасиликат натрия в качестве щелочного затворителя (3/Ш=0,35). Измерения удельной электрической проводимости **о** и электроемкости **С** ячейки с вяжущим в течение 10 суток после затворения проводились при помощи зондового датчика сопротивления.

В дальнейшем непрерывные измерения становились невозможными вследствие увеличения погрешностей, связанных с нарушением электрического контакта электродов с образцом из-за контракционных явлений.

Измерения **о** шлакощелочного камня в возрасте 28 суток проводились на кубиках 2×2×2 см сухого, воздушно – сухого, нормального и влажного хранения. При этом использовались электроды из отожженной никелевой фольги, контакт которых с поверхностью образцов обеспечивался нанесением на указанную поверхность слоя графита и созданием дополнительного давления 0,3 МПа.

В качестве измерительного устройства во всех случаях использовался модифицированный серийный мост переменного тока. Питание моста осуществлялось от звукового генератора (напряжение 8-10 В), а индикатором баланса служил осциллограф. Указанная измерительная схема позволяла отдельно получать значения емкости и активной составляющей полного сопротивления образца в диапазоне частот 100 -  $2 \cdot 10^5$  Гц; абсолютная погрешность измерений в исследованном интервале **о** и **С** составляла соответственно  $\pm 1 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup> и  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  мкФ.

Для исследования кинетики ЭДС системы «электроды – вяжущее» использовались молибденовые индикаторные электроды, рабочая поверхность которых предварительно покрывалась окисной пленкой, что обеспечивало достаточную воспроизводимость и устойчивость их потенциала. В качестве электрода сравнения применялся стандартный хлорсеребряный электрод. В этом случае кинетика ЭДС отражает непосредственно изменение во времени скачка потенциала на границе металл – цементное тесто, поскольку потенциал хлорсеребряного электрода не зависит от физикохимических процессов в среде, а определяется лишь ее температурой [4]:

$$\varphi_{\text{AgCl}} = (0,23655 - 4,8564 \cdot 10^{-4} \text{ t}) \text{ B.}$$
 (1.2.1)

Экспериментальные зависимости  $\sigma$ , C и ЭДС от времени представлены на рис. 1.2.1-1.2.3. Как видно из рис.1.2.1, начальный этап взаимодействия щелочной среды со шлаком (от момента начала измерений до 30 мин после затворения) характеризуется участком постоянной  $\sigma$  и резким уменьшением значений C. Подобное поведение указанных зависимостей обусловлено, по-видимому, следующими факторами.

Сразу после затворения имеет место процесс диспергирования частиц шлака, протекающий в основном за счет разрыва связей Si-O-Si, Al-O-Al и Ai-O-Si вследствие комплексообразования при гидратации.

Щелочные катионы выполняют при этом роль катализатора, поддерживая необходимую для разрыва прочных ковалентных связей ионную силу среды затворения, а также способствуя выводу продуктов реакции в твердую фазу посредством катионного обмена с ионами Ca<sup>2+</sup> [8 - 10]. Понижение в результате процесса гидратации концентрации ионов (ОН), подвижности других основных носителей заряда (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) и появление на их пути препятствий в виде новообразований, эквивалентное уменьшение сечения ионного приводить к снижению проводника, должны удельной электропроводности. Обнаруженное на эксперименте постоянство значений **о** может быть при этом обусловлено лишь тем обстоятельством, что ионы  $Na^+$  не принимают участия в построении (подтверждается структуры на данном этапе данными

рентгенофазового анализа [9]), сохраняя свою высокую первоначальную концентрацию.

Состояние воды, изменяющееся в ходе гидратации, определяет значение диэлектрической проницаемости **є** шлакощелочной дисперсии. При связывании воды молекулы последней перестают участвовать в ориентационной поляризации, **є** понижается, приводя к уменьшению **С** образца.

Стадия формирования диспергационно – коагуляционной структуры завершается агрегацией новообразований, что влечет за собой соответствующее уменьшение **σ**. Наступающая затем кратковременная стабилизация **σ** происходит одновременно с резким повышением **С** и снижением модуля упругости образца [9]. Указанные экспериментальные факты совместно с данными термографического анализа [9] указывают, что в результате конденсации новообразований и высвобождения части ранее связанной воды происходит разжижение твердеющей системы и диспергация новых порций шлака. Описанные выше явления, сопровождающие этот процесс, и обусловливают соответствующий характер изменения величин **σ** и **С**.

Последующее продолжительное уменьшение  $\sigma$  и C (рис.1.2.1, 1.2.2) соответствует развитию кристаллизационных процессов, приводящих, в частности, к синтезу щелочных и щелочно-земельных кристаллических новообразований, способствующих возникновению прочных контактов с первичными фазами и формированию конденсационно-кристаллизационной структуры щлакощелочного камня. При этом, помимо факторов, описанных ранее, на ход  $\sigma$  существенное влияние должно оказывать снижение концентрации основных носителей ионов Na<sup>+</sup>.

Отметим, что на данной стадии структурообразования в моменты времени t  $\approx 2$  ч 50 мин и t  $\approx 3$  ч 15 мин отчетливо наблюдается экстремумы  $\sigma$  и C, не имеющие аналогов на реологических кривых [9]. В соответствии с приведенной трактовкой возрастание  $\sigma$  и C может быть связанно с повышением роли процессов деструкции (например, вследствие усиления кристаллизационных давлений) [11] в указанном временном интервале. Обнаруженную на опыте дисперсию  $\sigma$  (рис.1.2.1) следует отнести за счет эффекта Дебая – Фалькенгагена и явления

электродной поляризации, влияние которых на величину  $\sigma$  уменьшается с повышением частоты по закону (1.1.1). В соответствии с этим зависимость  $\sigma$  (t) при v = 10 кГц наиболее полно коррелирует с изменением C и реологическими данными.



Рис. 1.2.1. Изменения удельной электропроводности  $\sigma$  (1, 3, 4) и электрической емкости C (2) образцов шлакощелочного вяжущего на частотах 10 (1, 2), 1 (3) и 0,5 кГц (4) в первые часы после затворения.



Рис. 1.2.2. Изменение удельной электропроводности  $\sigma$  (1) и емкости C (2) образцов шлакощелочного вяжущего на частоте 10 кГц при твердении.



Рис. 1.2.3. Изменения ЭДС ячейки молибденовый электрод – вяжущее – электрод сравнения в первые часы после затворения шлакощелочного вяжущего. Результаты наших исследований показывают, что для уменьшения погрешностей, связанных с эффектом дисперсии, измерение  $\sigma$  цементного теста в процессе твердения следует проводить на частотах  $\nu \geq 10$  кГц.

Кинетика ЭДС системы «металлический электрод – вяжущее – электрод сравнения» (рис.1.2.3) в силу соответствующего выбора электродов непосредственно отражает изменение скачка потенциала на границе «металл – цементное тесто», обусловленные физико – химическими процессами в период структурообразования. При этом основной вклад в зависимость ЭДС от времени вносят изменения температуры твердеющего вяжущего и концентрации потенциалопределяющих ионов. В случае шлакощелочного теста последними являются ионы Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, (OH)<sup>-</sup>, (SiO<sub>4</sub>)<sup>4</sup>, (AIO<sub>4</sub>)<sup>5</sup>.

Резкое возрастание ЭДС в начальный момент, совпадающее по времени с участком постоянной  $\sigma$ , соответствует увеличению концентрации ионов при растворении. В дальнейшем, по мере развития процессов гидратации, темп возрастания ЭДС уменьшается, оставаясь достаточно высоким вследствие повышения концентрации ионов (SiO<sub>4</sub>)<sup>4.</sup> в результате диспергации и ионов (OH)<sup>-</sup> при увеличении количества свободной воды в ходе агрегации новообразований. Затем через ~1,5 часа после затворения рост ЭДС заметно замедляется и значения последней со временем стабилизируются. Определяющий вклад в подобное поведение рассматриваемой зависимости вносит, по-видимому, уменьшение концентрации ионов  $Na^+$  с начала кристаллизации щелочных и щелочно-земельных гидроалюмосиликатов, а также деструктивные процессы, протекающие в этот период времени.

Отмеченные особенности гидратации И твердения шлакошелочной дисперсии на начальных стадиях структурообразования объясняют отличие ее потенциометрической кривой ОТ соответствующих зависимостей ДЛЯ шлакопортландцементного (рис.1.1.1, 1.1.3) и портландцементного [6] вяжущего и, в частности, отсутствие участка уменьшения ЭДС на этапе формирования конденсационно – кристаллизационной структуры.

Из анализа зависимостей  $\sigma(t)$  и C(t) для шлакощелочного и цементного камня в течение 10 суток твердения (рис.1.1.2, 1.2.2) следует, что скорость процессов гидратации в этот период

уменьшается, причем более интенсивно для цементного вяжущего. Обращает на себя внимание также большая **о** шлакощелочного вяжущего, сохраняющаяся в течение всего периода измерений – от момента затворения до 28 суток твердения (табл.1.2.1). Приведенные в табл. 1.2.1 результаты удовлетворительно коррелируют с соответствующими данными по шлакощелочному бетону [12].

#### Таблица 1.2.1

	<b>σ</b> , Cm·m <sup>-1</sup>	
Состояние	Шлакощелочной	Цементный
	камень	камень [12]
Cyxoe *)	~10-5	~10-6
Воздушно-сухое	2,3.10-2	2,0.10-3
Нормальное	2,9.10-2	1,0.10-2
Влажное	3,3.10-2	2,0.10-2

#### Удельная электрическая проводимость шлакощелочного и цементного камня на 28 сутки твердения

\*) образцы сушились до постоянной массы при температуре 105°С и хранились в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>.

На начальной стадии гидратации повышенное значение  $\sigma$  шлакощелочного теста объясняется, по-видимому, значительной концентрацией обладающих высокой подвижностью ионов  $Na^+$ , не участвующих в структурообразовании на данном этапе. В дальнейшем, после формирования пористой структуры, значения  $\sigma$  определяются в основном количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор.

Как показано в [13] суммарный объем пор радиусом  $r < 10^{-5}$ м у шлакощелочных вяжущих больше, чем у цементных. Это увеличение происходит за счет гелевых пор  $r=1\div4$  нм и микрокапилляров  $r < 10^{-7}$  м, являющихся основными токоведущими каналами в ненасыщенном влагой камне. В то же время, повышенная водонепроницаемость шлакощелочного камня [8] свидетельствует о его меньшей сквозной пористости, которая определяет проводящие свойства материала. Это означает, что наблюдаемая на эксперименте большая **о** должна обес-

печиваться за счет более высоких концентраций и подвижности носителей тока. Действительно, основными носителями тока в поровой влаге цементного камня являются ионы  $Ca^{2+}$  растворимых продуктов гидратации и твердения, тогда как в шлакощелочном камне – ионы  $Na^+$ , содержащиеся в большом количестве в растворе целочи, который в течение длительного времени находится в поровом пространстве (кольматация пор щелочными новообразованиями происходит достаточно медленно – за 28 суток твердения лишь около 30 %  $Na_2O$  переходит в связанное состояние [8]).

По мере повышения влажности происходит заполнение макропор, увеличивается толщина водной пленки на внутренней поверхности пор, все в большей степени проявляется роль ионов «свободного» раствора, не относящихся к двойному электрическому слою. Указанные процессы приводят к повышению подвижности ионов (а для цементного камня – и их концентрации за счет легко растворимых продуктов гидратации) и росту **о** в соответствии с известной зависимостью [12]:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{k} \mathbf{W}^{\mathbf{n}} \,, \tag{1.2.2}$$

где W - влажность; k - константа, возрастающая при увеличении радиуса преобладающих пор; n – показатель степени, который определяется свойствами поровой влаги.

Поскольку, максимум кривой распределения пор по радиусам для шлакощелочного камня сдвинут в сторону меньших радиусов, его **о** растет медленнее, сохраняя, тем не менее, большие значения. Последнее (что подтверждается и соответствующими данными по высушенным образцам – см. таблицу 1.2.1) обусловлено, повидимому, повышенной **о** твердой фазы шлакощелочного вяжущего.

образом, проведенные исследования Таком кинетики (удельной характеристик электрических электрической проводимости, электроемкости и электродных потенциалов) шлакощелочного вяжущего в течение 28 суток после затворения показали, что электрофизические измерения дают возможность идентифицировать начальные стадии структурообразования цементного камня. На основании анализа полученных результатов совместно с данными рентгенофазовых исследований установлено, что на этапе формирования диспергационно – коагуляционной структуры щелочные катионы выполняют роль катализатора деструкции шлака, становясь структурообразующими элементами на стадиях развития и упрочения конденсационно – кристаллизационной структуры гидратных новообразований.

## 1.3. Формирование структуры твердеющих

#### тампонажных растворов

В процессе гидратации цемента, самопроизвольного диспергирования частиц цемента в воде и последующего структурообразования происходят существенные изменения концентрации и подвижности ионов, диссоциированных на определенной стадии твердения, а также изменения свойств и состава самой жидкой фазы. В силу этого, измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости твердеющих цементных систем позволяют достаточно точно оценивать происходящие в них процессы, определять временные интервалы соответствующих этапов структурообразования. Этот метод чувствителен к изменениям водовяжущего отношения, температуры смеси и к другим факторам, влияющим на скорость твердения.

Основная проблема при этом заключается в оптимальном выборе измерительного устройства, позволяющего проводить раздельные измерения емкости и сопротивления утечки конденсаторов с большими диэлектрическими потерями -  $tg\delta >> 1$  (подобным конденсатором является цементный образец с помещенными в нем металлическими электродами), электродов и конструкции кондуктометрической ячейки с целью уменьшения погрешностей, обусловленных поляризационными и тепловыми явлениями.

Импеданс цементных систем измерялся при помощи зондового датчика сопротивления, описанного ранее. Для исключения явления электродной поляризации, измерения проводились на частотах ≥ 10кГц, при которых, как было установлено, поправка к измеряемому сопротивлению за счет поляризации находится в пределах погрешности эксперимента.

Одновременно с электрическими измерениями проводилось также определение сроков схватывания при помощи прибора Вика. Как видно из графиков на рис. 1.3.1 - 1.3.3, экспериментальные зависимости сопротивления и электроемкости от времени образцов цеме нтного геля с соответствующими добавками в целом подобны, имеют одинаковые особенности и отличаются в основном абсолютными значениями величин **R** и **C**.



Рис. 1.3.1. Кинетика сопротивления тампонажных растворов на начальных стадиях структурообазования: 1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5. Стрелками показано начало и конец схатывания по



Рис. 1.3.2. Кинетика электроемкости тампонажных растворов на начальных стадиях структурообазования: 1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5.



Рис.1.3.3. Кинетика сопротивления тампонажных растворов при трехсуточном твердении: 1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5.

На начальном этапе взаимодействия исходного твердого вещества с жидкостью затворения сопротивление уменьшается, принимая минимальное значение через ≅20мин после затворения. Затем сопротивление незначительно возрастает, испытывает заметный второй спад и резко увеличивается, начиная с третьего часа. На кривой электроемкости (рис.1.3.2) первый минимум наблюдается через  $\cong$  40мин после затворения, главный максимум – через три часа, следующие максимумы – к шестому-восьмому часу. В дальнейшем величины **R** и **C** изменяются монотонно, соответственно, возрастая и убывая.

Введение в раствор ПВС (при сохранении В/Т) приводит к увеличению как сопротивления, так и емкости, добавка керогена влияет только на значение сопротивления. Ниже приводится интерпретация описанных зависимостей, основанная на известных представлениях о кинетике гидратных и структурных превращений на ранних стадиях гидратации вяжущего.

Основным коллоидно-химическим процессом, протекающим сразу после затворения, является диспергирование частиц цементного клинкера с образованием коллоидных золей. Наблюдающееся при этом резкое увеличение концентрации диссоциированных ионов в растворе должно приводить к уменьшению сопротивления. Прекращение начального спада сопротивления обуславливается, повидимому, тем, что дальнейшему поступлению ионов в жидкую фазу препятствуют пленки гидратных новообразований на частицах цемента.

Последующее возрастание электросопротивления вызывается понижением концентрации ионов **ОН**<sup>-</sup> и подвижности других основных носителей заряда – ионов **Са<sup>2+</sup>**, в результате гидратации.

Состояние воды, изменяющейся в процессе гидратации, определяет и значение диэлектрической проницаемости раствора. При связывании воды, ее молекулы перестают участвовать в ориентационной поляризации, диэлектрическая проницаемость понижается, приводя к уменьшению электроемкости всего цементного образца (начальные участки на кривых рис.1.3.2). Наблюдающиеся затем минимумы на кривых **C**(**t**) отражают замедление процесса гидратации клинкерных

минералов за счет возникновения на их поверхности мицелл из новообразований, затрудняющих доступ воды к непрогидратированным частицам цементного клинкера.

При достижении критической концентрации продуктов гидратации в результате контактирования, перекрытия обводненных гелевых оболочек, изменения их электрозаряженности, происходит

агрегация новообразований – зарождается коагуляционный пространственный каркас. Агрегация новообразований и сопровождающее ее высвобождение части связанной воды приводит к разжижению твердеющей системы и диспергации новых порций цемента.

В соответствии с этим на кривых  $\mathbf{R}$  (t) и  $\mathbf{C}$ (t) в интервале 1÷3 часа наблюдаются, соответственно, минимумы и максимумы, последние их которых (при t=3 ч) указывают на завершение формирования диспергационно – коагуляционной структуры. Определенный вклад в уменьшение сопротивления на этом этапе должно вносить и тепловыделение при переходе в кристаллическое состояние.

Последующее продолжительное возрастание сопротивления и диэлектрической проницаемости уменьшение соответствует развитию кристаллизационных процессов, которые приводят к синтезу новообразований, способствующих возникновению прочных контактов с первичными фазами и формированию конденсационно – кристаллизационной структуры цементного камня. Возникновение и кристаллических новообразований, сращивание твердых эквивалентное уменьшению сечения ионного проводника, а также происходящее при этом уменьшение количества свободной воды и переход ее в связанное состояние, обусловливают соответствующий ход зависимостей  $\mathbf{R}(\mathbf{t})$  и  $\mathbf{C}(\mathbf{t})$ .

Максимумы на кривых электроемкости на данной стадии структурообразования при t ≈ 6 ч в соответствии с вышеприведенной трактовкой могут быть связаны с повышением роли процессов деструкции (например, вследствие усиления кристаллизационного давления).

Участки постоянной электропроводности, начало которых приблизительно совпадает с началом схватывания по Вика, соответствуют окончанию периода формирования структуры (по П.А. Ребиндеру) [6]. Временная электрохимическая стабилизация в цементной системе в этот период объясняется, очевидно, влиянием двух основных факторов: кристаллизационными процессами, приводящими к возрастанию сопротивления, и выделением тепла, приводящим к уменьшению **R**. В дальнейшем влияние первого фактора постепенно возрастает, и сопротивление увеличивается (рис.1.3.3). Сравнивая кривые 2 и 3 рис. 1.3.1 и 1.3.2 можно сделать вывод, что введение в раствор 0,5 % реагента ПВС-ТР приводит к увеличению сопротивления и диэлектрической проницаемости твердеющей цементной системы.

Как известно [14], добавка ПВС-ТР повышает седиментационную устойчивость тампонажных растворов, что указывает на повышение вязкости жидкой фазы. Последнее и является, по-видимому, причиной наблюдаемого роста абсолютной величины сопротивления.

Уменьшение подвижности носителей тока должно приводить и к замедлению процессов ионного обмена, что вызывает, в свою очередь, замедление реакции гидролиза и самопроизвольного диспергирования частиц цемента. В соответствии с этим первый минимум на кривой  $\mathbf{R}(\mathbf{t})$  наблюдается в более позднее время. Таким образом, сдвигается во времени и этап формирования диспергационно – коагуляционной структуры. При этом, как видно из графика рис.1.3.1, участки постоянной электропроводности, начало которых указывает на начало схватывания по Вика, приблизительно совпадают. Полученный результат подтверждается данными [14], свидетельствующими о том, что ПВС-ТР не влияет на сроки загустевания тампонажного раствора.

Электроемкости (а значит и диэлектрические проницаемости) рассматриваемых цементных систем в первые моменты после затворения практически совпадают (рис.1.3.2, кривые 2, 3). Затем электроемкость образца с добавкой ПВС-ТР увеличивается быстрее и в дальнейшем постоянно превышает электроемкость образца «чистого» цемента. Подобное поведение зависимости C(t) связано, по-видимому, с понижением седиментационного водоотделения при введении реагента, что приводит к сохранению в твердеющем растворе большого количества свободной воды. Кривая C(t) также отражает временной сдвиг основных коллоидно – химических процессов, происходящих начальных на сталиях структурообразования.

Как показывают наши измерения, введение в тампонажный раствор керогена (при сохранении В/Т) приводит к замедлению твердения. При этом к моменту начала схватывания сопротивление раствора с наполнителем существенно превосходит сопротивление цементного образца (рис.1.3.1, кривые 1, 2).

Указанные особенности находят свое объяснение при учете того, что кероген, как вещество с развитой поровой структурой, адсорбционно связывает воду в растворе. В результате, начиная с некоторого момента времени, обеспечение водопотребности цемента должно происходить в основном за счет десорбции воды из пор керогена и процесс гидратации замедляется.

По мере формирования пористой структуры твердеющего тампонажного раствора значение его электросопротивления все в большей степени должно определяться количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор. Введение в раствор керогена эквивалентно дроблению пор цементного камня. При этом возрастает количество воды у поверхности твердой фазы и, соответственно, доля носителей тока, относящихся к диффузной части двойного электрического слоя, подвижность которых понижена в результате действия электрических сил. Подвижность носителей тока может понижаться также за счет увеличения вязкости жидкой фазы при уменьшении радиуса капилляров. Отмеченные факторы и обусловливают возрастание электросопротивления при добавлении в раствор керогена.

Ход зависимостей  $\mathbf{R}(\mathbf{t})$  и  $\mathbf{C}(\mathbf{t})$  для тампонажного раствора с микронаполнителем и добавкой ПВС-ТР (рис.1.3.1 и 1.3.2, кривые 4) полностью соответствует приведенной выше трактовке. Некоторые их особенности могут быть связаны с уменьшенным водовяжущим отношением.

Анализ временных зависимостей электросопротивления затвердевших тампонажных растворов (рис.1.3.3) позволяет на основании известной корреляции между электросопротивлением и водонепроницаемостью цементного камня заключить, что, в частности, введение в раствор 0,5 % реагента ПВС-ТР приводит к повышению водонепроницаемости. Отметим, что из-за малого содержания ПВС-ТР в системе, повышение водонепроницаемости не может быть связано с уменьшением сквозной пористости вследствие кольматации пор реагентом, а обусловлено, по-видимому, увеличением вязкости жидкости в поровом пространстве.

## 1.4. Особенности структурообразования наполненных вяжущих на основе портландцемента и их связь с рецептурой

В данном разделе приведены результаты измерения электрического сопротивления цементно-песчаных вяжущих при различных концентрациях наполнителя (с=60 %, 120 %) и соотношениях размеров зерен (R<sub>H</sub>/R<sub>Ц</sub>=1:3, 1:1, 3:1) в течение первых пяти часов после затворения (В/Ц=0,36), когда фазовые превращения происходят наиболее интенсивно.

Для исключения влияния электродной поляризации на измеряемые величины сопротивлений измерения проводили на переменном токе различных, значительно отличающихся между собой частот, и строили зависимости  $\mathbf{R}(\mathbf{v}^{-3/2})$ . Истинные величины сопротивлений определяли экстраполяцией полученных зависимостей к нулю.

Результаты измерений представлены на рис. 1.4.1 – 1.4.7.

Как следует из рисунков, временные зависимости сопротивлений для наполненных вяжущих, за исключением состава с=120%,  $R_H/R_{II}$ =1:3, в целом подобны таковой для цементного теста (рис.1.4.1). Для них характерно снижение сопротивления в первые минуты после затворения с последующим ростом и уменьшением значений в интервале 40 мин – 1 час. Затем наблюдается возрастание сопротивления в течение приблизительно двух часов, снижение (для цементного теста) либо стабилизация (для цементно-песчаных растворов) на третьем часу после затворения и последующее резкое возрастание. При этом временные интервалы между экстремальными точками (минимумами на кривых **R**(**t**)) сужаются в ряду составов:  $c=0\rightarrow c=60\%$ ,  $R_H/R_{II}=3:1\rightarrow c=60\%$ ,  $R_H/R_{II}=1:1\rightarrow c=120\%$ ,  $R_H/R_{II}=1:1\rightarrow c=60\%$ ,  $R_H/R_{II}=1:1\rightarrow c=120\%$ ,  $R_H/R_{II}=1:1$ .

На кривой сопротивления вяжущего состава с=120%, R<sub>H</sub>/R<sub>II</sub>=1:3 наблюдается нечетко выраженный минимум приблизительно через 40 мин после затворения. В дальнейшем сопротивление продолжает медленно монотонно возрастать.

Отмеченные особенности кинетики электрического сопротивления находят свое объяснение при учете существующих представлений о структурообразовании вяжущих [15,16]. Взаимодействие цемента с водой начинается сразу же после затворения с гидролиза и





$$\frac{\mathbf{m}_{\rm H}}{\mathbf{m}_{\rm H}} = \mathbf{C} = \mathbf{0}\%$$



Рис. 1.4.2. Кинетика электрического сопротивления наполненного вяжущего на начальном этапе твердения:

$$\frac{B}{H} = 60\%; \qquad \frac{R_{H}}{R_{u}} = \frac{3}{1}$$



Рис. 1.4.3. Кинетика электрического сопротивления наполненного вяжущего на начальном этапе твердения:

$$\frac{B}{II} = 60\%;$$
  $\frac{R_{H}}{R_{II}} = \frac{1}{2}$ 



Рис. 1.4.4. Кинетика электрического сопротивления наполненного вяжущего на начальном этапе твердения:

$$\frac{B}{II} = 60\%; \quad \frac{R_{H}}{R_{II}} = \frac{1}{3}.$$



Рис. 1.4.5. Кинетика электрического сопротивления наполненного вяжущего на начальном этапе твердения:

$$\frac{B}{II} = 120\%; \quad \frac{R_{H}}{R_{II}} = \frac{3}{1}.$$

![](_page_19_Figure_3.jpeg)

Рис. 1.4.6. Кинетика электрического сопротивления наполненного вяжущего на начальном этапе твердения:

$$\frac{B}{II} = 120\%; \frac{R_{H}}{R_{II}} = \frac{1}{1}$$

![](_page_20_Figure_0.jpeg)

![](_page_20_Figure_1.jpeg)

гидратации отдельных составляющих его минералов. В первую очередь реагирует с водой  $C_3A$ , затем  $C_4AF$ . Несколько медленнее гидролизуется и гидратируется  $C_3S$ , который способствует насыщению водной среды гидроксидом кальция, и  $C_2S$ . В образующемся растворе непродолжительное время наблюдается высокая концентрация ионов  $Ca^{++}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ . Затем, через несколько минут, из раствора начинают осаждаться первые новообразования - гидроксид кальция и эттрингит. Указанные процессы сопровождаются сильным тепловыделением (особенно в течении первых 5-8 мин).

Приблизительно через час наступает вторая стадия гидратации с пониженным тепловыделением (индукционный период), для которой характерно образование на клинкерных частицах гелевых оболочек гидратных соединений, которые почти прекращают доступ воды к не прореагировавшим внутренним зонам зерен вяжущего. В течение индукционного периода происходит постепенное поглощение поверхностными оболочками зерен воды, толщина водных прослоек между зернами уменьшается, подвижность теста понижается. Наличие насыщенного раствора гидроксида кальция и других соединений в образовавшемся геле и у поверхности цементных зерен создает условия для диффузионного притока воды из межзернового пространства с пониженной концентрацией раствора. В гелевых оболочках нарастает осмотическое давление, приводящее к их разрушению. При этом возникает возможность доступа воды вглубь цементных зерен и ускоряется процесс гидратации цемента. Этот временной интервал соответствует окончанию периода формирования структуры. Третья стадия процесса гидратации с тепловыделением характеризуется возрастающим началом интенсивной кристаллизации гидроксида кальция из раствора. В пространстве между частицами цемента происходит свободный рост тонких пластинок гидроксида кальция и гидросиликатов кальция в виде длинных волокон. Волокна новообразований проходят через поры и создают пространственную связь, усиливая сцепления между гидратными фазами и зернами цемента. С увеличением содержания гидратных фаз между ними возникают непосредственные контакты, число которых увеличивается – цементное тесто затвердевает, образуя цементный камень.

С учетом вышеизложенного, первый минимум на кривой электрического сопротивления цементного теста может быть сопоставлен с резким увеличением концентрации носителей заряда вследствие диссоциации на ионы в результате гидролиза C<sub>3</sub>A и C<sub>4</sub>AF. Последующий незначительный рост сопротивления должен быть обусловлен понижением в ходе процесса гидратации концентрации ионов ОН-, подвижности других основных носителей заряда – ионов Са<sup>++</sup> и появлением на их пути препятствий в виде новообразований, что эквивалентно уменьшению сечения ионного проводника. В дальнейшем на описанные процессы накладывается увеличение концентрации носителей заряда вследствие реакции гидролиза C<sub>3</sub>S и C<sub>2</sub>S - сопротивление понижается, достигая минимума в момент времени 1 ч 20 мин после затворения. При этом, вследствие более высокого содержания в клинкере  $C_3S$  и  $C_2S$ , их гидролиз приводит к большему повышению концентрации ионов и, следовательно, к более сильному снижению сопротивления цементного теста.

Отметим, что на понижение сопротивления в данном временном интервале должны оказывать влияние и экзотермические эффекты, сопровождающие реакции гидролиза и гидратации (с повышением температуры сопротивление цементного теста падает).

В последующем, снижение сопротивления прекращается, и оно начинает возрастать. Это должно быть связано, с одной стороны, с началом появления на частицах цемента пленок гидратных новообразований, препятствующих дальнейшему поступлению ионов в жидкую фазу. С другой стороны, протекающая на данном этапе гидратация отдельных зерен цемента приводит к химическому и адсорбционному связыванию воды и, следовательно, понижению концентрации и подвижности носителей заряда. Вместе с повышением плотности воды в адсорбционном слое ее объем уменьшается, в связи с чем возрастает пористость и обрываются токоведущие каналы, что также должно приводить к росту сопротивления.

Второй минимум на кривой сопротивления соответствует началу второй стадии гидратации – индукционного периода. В этом же временном интервале фиксируется начало схватывания цементного теста по Вика.

Через некоторое время рост сопротивления замедляется и к третьему часу твердения оно начинает уменьшаться. На кривой сопротивления в момент времени 3 ч 10 мин появляется третий минимум. Такие особенности поведения электропроводности цементного теста указывают на уменьшение взаимодействия цемента с водой, которое происходит из-за возникновения экранирующих пленок из продуктов гидратации на частицах исходного материала. В этот период значение суммарной поверхности частиц новообразований вследствие преобладания процесса укрупнения частиц над процессом их образования начинает уменьшаться, проходя через минимум. Одновременно уменьшается связующая способность И новообразований, система разжижается, электрическое сопротивление падает.

Уменьшение сопротивления в рассматриваемом интервале времени может быть обусловлено также высвобождением части ранее связанной воды при разложении и переходе в менее обводненные гидраты соединений с повышенным содержанием гидратной воды, которые образуются в начале процесса.

Отмеченная деградация твердеющей системы постепенно затухает вследствие уменьшения количества наиболее дисперсных и дефектных по структуре гидратированных частиц, а также прогрессивного нарастания химических связей в массе новообразований. На кривой сопротивления наблюдается минимум, свидетельствующий об окончании периода формирования структуры. В дальнейшем, развитие кристаллизационных процессов приводит к возникновению прочных контактов между первичными фазами, цементное тесто схватывается, образуя цементный камень. Начало третьей стадии гидратации характеризуется резким возрастанием сопротивления.

Отметим, что на данном этапе твердения увеличение сопротивления не вполне отражает рост структурной прочности системы, так как на величины сопротивлений заметное влияние должно оказывать всевозрастающее тепловыделение. Введение наполнителя в состав вяжущего, вследствие проявления поверхностных сил, должно сокращать период формирования структуры, причем, чем выше содержание наполнителя и его удельная поверхность, тем большим должно быть его влияние. Содержание и дисперсность наполнителя определяет и количество воды, которое он отвлекает на себя, понижая тем самым В/Ц. Кроме того, в зависимости от концентрации наполнителя и соотношения размеров зерен наполнителя и цемента изменяется пространственная структура твердеющего вяжущего. Указанные факторы определяют изменения в процессах структурообразования наполненных вяжущих, которые отражаются на кинетике их электрического сопротивления.

На первой стадии твердения понижение истинного В/Ц должно приводить к снижению концентрации и подвижности ионов, образующихся в результате гидролиза клинкерных минералов. Уменьшается и количество новообразований, возникающих в ходе гидратации на данном этапе. Снижается тепловыделение, сопровождающее указанные процессы. При этом поведение электрического сопротивления наполненного вяжущего будет результатом влияния двух основных факторов: уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда, снижение температуры сопротивления; \_ рост уменьшение числа новообразований, осаждающихся раствора ИЗ \_ падение сопротивления.

Второй этап твердения наполненного вяжущего (индукционный период) должен протекать менее интенсивно и заканчиваться раньше, чем для цементного теста, что обусловлено затуханием реакций гидратации, связанным в дефицитом свободной воды из-за пониженного В/Ц. При этом уменьшается количество образующихся гидратных соединений с высокой степенью дисперсности, что приводит к более быстрому превалированию процесса старения гелей и, следовательно, сокращению времени, через которое система достигнет максимальных показателей прочности и начнет деградировать. Следует также отметить, что на данной стадии гидратации при пониженных значениях В/Ц может увеличиваться флокуляция цементных частиц в твердеющем вяжущем. В результате возрастет общая пористость и понизится прочность системы.

Описанные процессы должны изменять временные зависимости электрического сопротивления, замедляя его рост в интервале времени между второй и третьей экстремальной точкой и ускоряя появление последней, свидетельствующей об окончании периода формирования структуры. Нехватка свободной воды в наполненном вяжущем должна замедлять также процессы, протекающие на третьей стадии гидратации, приводящие к образованию прочной конденсационно – кристаллической структуры. Кроме того, замедление набора прочности на этом этапе может быть обусловлено еще следующими факторами.

- 1. Частицы наполнителя, в особенности при его высокой концентрации и дисперсности, могут затруднять развитие контактов между гидратными фазами, ухудшая пространственную структуру камня.
- 2. К началу третьей стадии в наполненном вяжущем сохраняется повышенное количество негидратированного цемента. Предпосылки для его дальнейшей гидратации создаются при высвобождении части ранее связанной воды по окончании индукционного периода. При этом, стесненные условия для размещения дополнительных порций новообразований в наполненном вяжущем могут приводить к возникновению давления их зародышей внутри сформировавшейся структуры.

Таким образом, рост электрического сопротивления, отражающий кинетику прочности вяжущего (без учета эффектов тепловыделения), на данном этапе гидратации должен быть менее интенсивным, чем для цементного теста. В то же время, понижение экзотермии может частично нивелировать эти изменения в поведении сопротивления.

Анализ исследованных временных зависимостей сопротивления подтверждает изложенные выше представления. Действительно, описанные эффекты (ускорение появления третьей экстремальной точки, то есть сокращение периода формирования структуры, замедление роста сопротивления после второго и третьего минимумов на соответствующих кривых) возрастают в том же ряду составов, в котором, с учетом зависимости водопотребности песка от его дисперсности и концентрации, уменьшается истинное В/Ц. Исключение представляет состав с=120 %, R<sub>H</sub>/R<sub>II</sub>=1:3 с наименьшим В/Ц, для которого третья экстремальная точка на кривой сопротивления вообще не наблюдается. По-видимому, в вяжущем данного состава дефицит свободной воды к окончанию второй стадии гидратации настолько велик, что не создается условий для разрыва гелевых оболочек клинкерных частиц. Это и приводит к продлению индукционного периода. Кроме того, высокое содержание песка большой дисперсности может обусловливать экранирование

отдельных зерен цемента и, тем самым, препятствовать кристаллизационному сращиванию гидратных фаз. Все это приводит к очень медленному монотонному нарастанию прочности и соответствующему поведению электрического сопротивления.

## РАЗДЕЛ 2

## Исследование кинетики диффузии влаги и льдистости в процессе одностороннего замораживания бетона [17]

Морозостойкость строительных материалов в настоящее время определяется действующими нормативными документами, в основе некоторых лежит стандартный метод фиксации числа циклов попеременного замораживания и оттаивания, выдерживаемых специально изготовленными образцами без потери эксплуатационных качеств (снижение прочности, видимые повреждения и др.).

Однако, такой подход не всегда соответствует требованиям производства строительных материалов, а также к долговечности зданий и сооружений и имеет ряд существенных недостатков.

Во-первых, прямое измерение морозостойкости (МРЗ) материалов в циклах требует специального оборудования и больших затрат времени (до нескольких месяцев), что не позволяет эффективно управлять технологическим процессом изготовления строительных материалов с заданной морозостойкостью.

Во-вторых, детальное сопоставление результатов лабораторных испытаний МРЗ бетонов и сроков их службы в реальных сооружениях не позволяет в общем случае установить между ними прямое соответствие. В связи с этим, чрезвычайную актуальность приобретают исследования, посвященные разработке ускоренных методов определения морозостойкости [18].

Новые методы должны устранить основную трудность указанной проблемы, состоящую в несоответствии условий лабораторных исследований тем реальным условиям, в которых находится данный материал в эксплуатируемых конструкциях и сооружениях. Прежде всего, это связано с тем, что в большинстве случаев реальные конструкции подвержены одностороннему замораживанию, а корреляционная взаимосвязь этого процесса с процессом всестороннего замораживания до сих пор не найдена. Кроме того, весьма важно учесть неоднородность распределения влаги в строительных материалах эксплуатируемых сооружений, что приводит к сложным диффузионным процессам (включая термовлагопроводность по А.В. Лыкову), существенно влияющим на их стойкость к знакопеременным температурным нагрузкам. И, наконец, необходимо отметить, что в основе разрабатываемых методов ускоренного определения МРЗ лежат, как правило, конкретные механизмы морозного разрушения строительных материалов.

Авторами ряда работ (см., например, [19]) были предприняты попытки связать MP3 бетона с соотношением объема макро- и микропор. Ими предложен метод вычисления морозостойкости по кинетике одностороннего водонасыщения. Однако, на наш взгляд, для более детального изучения механизмов морозного разрушения стройматериалов необходимо одновременно иметь информацию о кинетике миграции влаги в процессе одностороннего замораживания (включая термовлагодиффузию к холодной поверхности образца) и кинетике льдообразования.

В настоящем разделе показана возможность определения МРЗ строительных материалов комбинированным методом независимого измерения кинетики диффузии влаги и льдистости в процессе одностороннего замораживания образцов.

Экспериментально исследовали образцы-балочки цементнопесчаного раствора (ЦПР) размером 4×4×16 см с В/Ц=0,5 на портландцементе М400 в возрасте 28 суток. Образцы разделяли на две половины, на верхнюю и нижнюю грань которых вживлялись электроды из нержавеющей стали диаметром 2,5 мм на расстоянии 1 см друг от друга.

Измерения электропроводности **(ЭП)** проводили при одностороннем замораживании образцов. Перед испытанием на образцах несмываемой краской фиксировали трещины, сколы ребер, углов и другие отклонения, допускаемые стандартами. Поверхность образца, предназначенную для непосредственного замораживания, маркировали. Замораживание проводили в теплоизоляционной кассете, позволявшей отводить тепло. Грани призмы покрывали лаком для предотвращения электропроводности по поверхности. Перед измерением часть образцов насыщалась водой при комнатной температуре в течение 48 часов, а часть выдерживалась на воздухе. Фиксацию прохождения влаги проводили методом солевой метки, для чего теплый торец образца-балочки увлажняли 4% раствором хлористого натрия в воде.

Пробные эксперименты показали, что электроемкость и, соответственно, диэлектрическая проницаемость исследованных образцов в процессе замораживания изменяется значительно меньше, чем сопротивление. Поэтому информацию о кинетике льдообразования и пропитки солевым раствором получали на основании данных по электропроводности.

Как показали результаты измерений, ЭП образца ЦПР, находившегося до опыта в условиях воздушного хранения, изменяется в различных сечениях образца по различным законам.

Так, в зоне первой электродной пары ЭП в течение 1 часа медленно уменьшается, затем в интервале от 1,5 ч до 3 ч испытывает резкий спад и в дальнейшем продолжает незначительно понижаться. Подобный же характер имеет и зависимость  $\sigma(t)$  для второй электропроводной пары – медленное уменьшение  $\sigma$  до t  $\cong$  3,5 ч, резкий спад при t=3,5÷5,5 ч. В то же время, в зоне третьей пары электродов ЭП с течением времени практически не изменяется. Такие же зависимости  $\sigma(t)$  наблюдаются и для водонасыщенного образца с той лишь разницей, что изменение ЭП, происходящее в соответствующие временные интервалы, гораздо менее выражены.

Ниже показано, что отмеченные особенности поведения ЭП могут быть интерпретированы на основании существующих представлений о кинетике льдообразования и термовлагопроводности в капиллярно-пористых материалах [20, 21].

В начальный момент времени температура одинакова по всей длине образца, а влага в его порах находится в равновесном состоянии. Этому соответствуют почти совпадающие значения **б** для всех сечений образца. В дальнейшем процесс льдообразования, начинающийся от холодной грани образца, сопровождается установлением градиента температуры и возникновением термо- и концентрационной диффузии влаги и солевого раствора. При этом соответствующие диффузионные потоки направлены в сторону, противоположную направлению распространения фронта льдистости.

Известно, что при изменении температуры ЭП цементного камня и бетона изменяется по закону [20]:

$$\sigma = \mathbf{a} \exp(\mathbf{b} \mathbf{t}), \qquad (2.1.1)$$

где **a** и **b** - постоянные коэффициенты,  $\mathbf{t}$  – температура (<sup>0</sup>C).

Таким образом, уменьшение температуры в данном сечении образца с течением времени должно приводить и к падению ЭП. ЭП должна уменьшиться также вследствие понижения влагосодержания в соответствующей зоне, обусловленного термовлагопереносом. Меньшая температура и больший градиент температуры вблизи холодной грани образца вызывают такое перераспределение влаги по объему образца, что возникает градиент концентраций, совпадающий по направлению с градиентом температуры. В то же время, указанное уменьшение влагосодержания может компенсироваться оттеснением в рассматриваемую область не замерзшей воды при льдообразовании. Наблюдающееся незначительное понижение ЭП на начальном этапе охлаждения свидетельствует о преобладающем вкладе первых двух из описанных механизмов.

Скачкообразное уменьшение ЭП, начинающееся для сечения 1 при t  $\cong$  1,5 ч и сечения 2 при t  $\cong$  3,5 ч, указывает на достижение этих сечений фронтом льдистости. Действительно, удельная ЭП льда на 3-4 порядка меньше удельной ЭП воды. Менее резкие изменения ЭП, наблюдаемые на опыте для образца с относительным влагосодержанием W<1, объясняются, по-видимому, увеличением сечения каналов, обусловленным повышением объема поровой влаги при ее переходе в лед. Еще меньшее (менее чем на порядок) изменение ЭП в указанном интервале зависимости  $\sigma(t)$  для водонасыщенного образца может быть объяснено на основании гидростатического гипотезы давления льда Пауэрса, экспериментально подтвержденной В.М. Валентой [21]. При замораживании бетона с W=1 лед, образующийся в поверхностной зоне, создает повышенное давление в оттесненной жидкой фазе, в чего понижается температура льдообразования. результате этого, при той же температуре, льдистость Вследствие водонасыщенного бетона должна быть ниже и ее вклад в изменение ЭП, соответственно, уменьшается.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что за время измерений фронт льдистости не достигает зоны третьей электродной пары, хотя, судя по кинетике льдообразования, продолжительность опыта для этого может быть достаточной. Указанное обстоятельство объясняется, по-видимому, тем, что ко времени окончания измерений в указанной зоне увеличивается концентрация соли, поступающей от увлажняемой грани образца, что приводит к замедлению процесса замерзания.

Сопоставление наших результатов с данными [21] показывает, что продолжительность измерений достаточна также для установления постоянного градиента температуры вдоль образца. В то же время, даже в сечении 1 ЭП с течением времени продолжает уменьшаться. Это указывает на большое время релаксации при льдообразовании в исследуемой системе.

Как показали результаты измерений, ЭП в зонах 6-ой и 7-ой электродных пар в течение, соответственно, 1 ч и 3 ч, значительно возрастает, практически стабилизируясь впоследствии. В зоне 5-ой электродной пары ЭП начинает увеличиваться лишь по истечении ≈ 3 ч, несколько убывая в начальные моменты времени. Поскольку, как показано выше, за время измерений фронт льдистости не распространяется дальше 3-ей электродной пары, указанное поведение ЭП должно отражать кинетику массопереноса в ЦПР при наличии градиента температуры.

Действительно, резкие изменения ЭП в сечениях 6 и 7 должны быть обусловлены увеличением влагосодержания и повышением концентрации солевого раствора. При этом, ко времени прихода солевой метки к сечению 5, температура в нем успевает установиться ниже, чем в сечении 7, что и обусловливает здесь меньшие значения ЭП в последующем.

В начальные моменты времени в сечении 5 еще не сказывается влияние солевого потока. А так как температура здесь в этом же интервале времени понижается, то происходит и некоторое снижение ЭП. Возможно, определенный вклад в понижение ЭП в сечении 5 вносит и термовлагоперенос. В дальнейшем (по истечении 3-х часов) все большее влияние на ЭП в указанном сечении оказывает солевая метка, достигающая его ко времени окончания измерений.

Исследования показали, что изменения ЭП в соответствующих сечениях водонасыщенного образца происходят значительно медленнее и величина их значительно меньше. Для объяснения этих особенностей необходимо учесть, что изменение влагосодержания в сечениях образца при W=1, может быть обусловлено лишь термовлагопроводностью, роль которой при высоких температурах и низких градиентах температуры в рассматриваемой области образца (сечения 6 и 7), должна быть невелика. При этом, движение солевой

метки происходит за счет диффузии соли от увлажняемой грани образца. Таким образом, увеличение ЭП в сечении 7 связано, повидимому, в основном с повышением концентрации соли, а уменьшение ЭП в сечениях 5 и 6 должно происходить вследствие понижения температуры.

Сопоставляя результаты измерений, можно заключить, что средняя скорость фронта льдистости при одностороннем замораживании образца ЦПР исследованного состава не зависит от исходного влагосодержания и за 6 часов после начала замораживания составляет  $\approx 0,4$  см/ч. В то же время, средняя скорость солевой метки в таком образце за такой же промежуток времени уменышается при насыщении образца водой, изменяясь от  $\approx 0,5$  см/ч для образца воздушного хранения до  $\approx 0,2$  см/ч для образца, подвергнутого водонасыщению в течение 48 ч.

Таким образом, в образцах, подвергнутых одностороннему замораживанию (т.е. максимально приближенным к реальным условиям эксплуатации в строительных конструкциях), проходят интенсивные процессы массопереноса. При этом, разработанный комбинированный метод независимого измерения кинетики диффузии влаги и льдистости позволяет определить скорости распространения льдообразования влагопроводности фронта И (включая термовлагопроводность по А.В. Лыкову) в зависимости от состава (капиллярно-пористой структуры) образцов ЦПР и начальных условий их хранения. Такая информация может дать более достоверную картину поведения бетона при знакопеременной температурной нагрузке в условиях различного начального влагосодержания (в том числе в гидротехнических сооружениях), чем это предусмотрено действующими нормативными документами. Кроме того, экспрессность измерений позволяет использовать метод для эффективного управления технологией создания строительных материалов с заданными свойствами.

## РАЗДЕЛ 3

# Исследование электропроводных вяжущих контактного твердения

### 3.1. Зависимость электропроводности металлосиликатных материалов от содержания металла и приложенного давления [22]

Металлосиликатные материалы, обладающие наряду С необходимыми конструктивными характеристиками заданными электрическими свойствами, реализуются в результате проявления эффекта контактно \_ конденсационного взаимодействия металлических порошков и гидратных силикатных фаз нестабильной структуры [23]. Одним из перспективных направлений их практического использования является получение электропроводных вяжущих контактного твердения.

Существенным недостатком электропроводных бетонов (бэтелов), содержащих цемент и продукты высокотемпературной обработки углей в качестве токопроводящей фазы, является значительное снижение прочности при увеличении содержания последней. Этот недостаток присущ и токопроводящим материалам, представляющим собой сочетание портландцемента и металлических порошков. Для получения металлоцементных материалов, отличающихся повышенными физико-механическими характеристиками, в которых вяжущие свойства обусловлены продуктами взаимодействия металлических порошков с кислотами, а токопроводящие – металлическими частипами. необходим повышенный расход металлических порошков. Дальнейшее развитие электропроводных материалов на основе минеральных вяжущих веществ должно идти по пути использования токопроводящего компонента, способствующего синтезу прочности материала, увеличению контактной поверхности токопроводящих частиц, применению вяжущего, взаимодействие которого с токопроводящими компонентами ограничивалось бы лишь физическими процессами. Таким критериям соответствует система метал-силикат нестабильной

структуры, которую в целом можно рассматривать как электропроводное вяжущее контактного твердения.

Явления, связанные с электропереносом в подобных материалах, до настоящего времени изучались теоретически и экспериментально в основном на модельных системах (см., например, обзоры 24, 25, а также [26, 27]). При этом было установлено, что при приближении объемной доли металлического компонента к некоторому критическому значению (порогу протекания) электропроводность резко возрастает.

В настоящем разделе исследовано поведение электропроводности плотно спрессованных смесей гранулярная медь – гидросиликат кальция (С–S–H) при изменении содержания металла и внешнего давления. Показано, что соответствующие зависимости могут быть удовлетворительно описаны в рамках теории протекания [24, 25]. На основании их сопоставления с полученными аналитическими выражениями предложена модель процесса электропереноса в подобных системах.

Образцы изготавливались прессованием смесей медного порошка и гидросиликата кальция с различным массовым содержанием металлического компонента под давлением от 100 до 1000 МПа. Объемная доля металла  $\Theta$  в сформированных образцах рассчитывалась с использованием данных по пористости, полученных пикнометрическим методом с точностью ± 5·10<sup>-3</sup>. Принимались специальные меры для обеспечения равномерного распределения металлических частиц в исходной смеси. Готовые образцы представляли собой цилиндры (диаметр основания - 1,5 см, высота ≅1 см) с дополнительно напрессованными на их торцевые поверхности тонкими слоями меди, которые использовались в электропроводности электродов. Измерения качестве σ производились на постоянном токе мостовым методом при помощи стандартной аппаратуры. Для уменьшения разброса экспериментальных точек вблизи порога протекания вследствие флуктуации локальных параметров смеси, измерения для каждой О из соответствующего диапазона проводились на нескольких образцах с последующим усреднением.

Из рис. 3.1.1, на котором в логарифмическом масштабе представлена экспериментальная зависимость  $\overline{\sigma}(\Theta) = \sigma(\Theta) / \sigma_{_{M}} (\sigma_{_{M}} - )$ электропроводность металла) при **p**=100 МПа, следует, что

электропроводность исследуемой системы непрерывно возрастает при увеличении  $\Theta$ , причем основной вклад в изменение  $\sigma$ (приблизительно на 7 порядков) вносит область значений  $\Theta$  от  $\cong$  0,21 до  $\cong$  0,23.

В соответствии с результатами [25] можно предложить, что процесс электропереноса в плотно спрессованной смеси металлдиэлектрик должен описываться в рамках задачи перекрывающихся сфер теории протекания [24, 25]. При этом зависимость  $\overline{\sigma}(\Theta)$  в интервале  $0 < \Theta < 0,4$  имеет вид:

$$\overline{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{A}(\boldsymbol{\Theta} - \boldsymbol{\Theta}_{\mathbf{c}})^{\mathbf{t}}$$
 при  $\boldsymbol{\Theta} > \boldsymbol{\Theta}_{\mathbf{c}}$ , (3.1.1)

$$\overline{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\scriptscriptstyle \mathcal{I}}}{\boldsymbol{\sigma}_{\scriptscriptstyle \mathcal{M}}} \left( 1 - \frac{\boldsymbol{\Theta}}{\boldsymbol{\Theta}_{\scriptscriptstyle c}} \right)^{-\mathbf{q}} \quad \text{при } \boldsymbol{\Theta} < \boldsymbol{\Theta}_{\scriptscriptstyle c} , \quad (3.1.2)$$

где  $\sigma_{\rm d}$  - электропроводность диэлектрика (в нашем случае  $\sigma_{\rm d}$  - электропроводность образца при  $\Theta = 0$ );  $\Theta_{\rm c}$  - порог протекания – критическая объемная доля металлического компонента, при которой происходит фазовый переход металл-диэлектрик [27]; **t**, **q** – критические индексы теории протекания; **A** – константа.

Выражения (3.1.1) и (3.1.2) справедливы при условии:

$$|\Theta - \Theta_{c}| >> \left(\frac{\sigma_{A}}{\sigma_{M}}\right)^{\frac{s}{t}},$$

где **s** – еще один критический индекс.

В нашем случае, как будет показано ниже, <br/>  $\mathbf{s}\cong 0,67,\ \mathbf{t}\cong 2.$ Тогда

$$\left(\frac{\sigma_{_{\mathcal{I}}}}{\sigma_{_{\mathcal{M}}}}\right)^{\frac{s}{t}} \cong 10^{-5},$$

и, таким образом, расчет по (3.1.1) и (3.1.2) может выполняться для любых экспериментальных значений  $\Theta$ , за исключением  $\Theta = \Theta_c$ .

Аппроксимируя экспериментальную зависимость  $\overline{\sigma}(\Theta)$ функциями (3.1.1) и(3.1.2), находим, что наименьшее отклонение рассчианной кривой от экспериментальной достигается в интервале  $0 < \Theta < 0.35$  при значениях параметров:  $\Theta = 0.220 \pm 0.005$ ;

## $\mathbf{t} = 2,0 \pm 0,1; \ \mathbf{q} = 1,0 \pm 0,2; \ \mathbf{A} \cong 1,2 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3.1.1).

Отметим, что приведенное значение  $\Theta_c$  несколько меньше соответствующей величины, получающейся в задаче сфер ( $\cong 0,29$ ). Это становится понятным, если учесть, что частицы медного

![](_page_28_Figure_2.jpeg)

Рис. 3.1.1. Зависимость электропроводности спрессованной под давлением 100 МПа смеси гидросиликат кальция – гранулярная медь от объемной доли металлического компонента  $\Theta$ . Точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация на основании формул.

порошка, по которым происходит протекание, имеют в действительности дендритную форму. Расчеты протекания по связанным фигурам, форма которых существенно отличается от сферической, например, по «трехмерным крестам» [24], показали, что при этом  $\Theta_c$  меньше, чем для сфер приблизительно на 15-20 %. В нашем случае это различие должно быть еще значительнее.

Как уже отмечалось, выражения (3.1.1) и (3.1.2) описывают поведение  $\overline{\sigma}$  при  $\Theta \neq \Theta_c$ . В самой же критической точке  $\overline{\sigma}$  может быть рассчитано по формуле [27]:

$$\overline{\sigma}(\Theta_{c}) = \left(\frac{\sigma_{A}}{\sigma_{M}}\right)^{s}, \qquad (3.1.3)$$

где **s** – критический индекс, связанный с **t** и **q** соотношением, даваемым гипотезой подобия [27]:

$$\mathbf{s} = \left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{t}} + \mathbf{1}\right)^{-1}.\tag{3.1.4}$$

Используя приведенные выше значения **t** и **q** находим: **s**  $\cong$  0,67; тогда из (3.1.3) следует  $\overline{\sigma}(\Theta_c) \cong 1,5 \cdot 10^{-10}$ , что оп порядку величины совпадает с соответствующим экспериментальным значением ( $\cong$  3,2  $\cdot 10^{-10}$ ).

В результате проведенного анализа можно заключить, что критическое поведение электропроводности исследуемой системы в интервале  $0 < \Theta < 0.35$  находит удовлетворительное объяснение на основании модели перекрывающихся сфер теории протекания

Как видно из рис. 3.1.2, величины электропроводностей полотно спрессованных смесей металл - гидросиликат кальция определяются не только содержанием металла в образце, но и приложенным давлением. При данной исходной объемной доле металлического компонента  $\Theta_0$ ,  $\overline{\sigma}$  возрастает с увеличением **p**, проходя при некотором **p=p**<sub>c</sub> пороговое значение. Под  $\Theta_0$  здесь и в дальнейшем понимается объемная доля при **p**=100 МПа. При этом, чем ближе  $\Theta_0$  к порогу протекания  $\Theta_c = 0,22$ , тем выше чувствительность  $\sigma$  к изменению давления.

Характерный вид соответствующих кривых позволяет предположить, что аналитическое представление зависимости  $\sigma(\mathbf{p})$  при фиксированных  $\Theta_0$  может быть, как и ранее, получено на основании теории протекания. Если допустить, что при приложении внешнего давления изменение объема образца V происходит за счет сжатия изолирующей среды (в нашем случае – гидросиликата кальция и порового пространства), а объем, занимаемый металлической фазой V<sub>м</sub>, остается неизменным (что в большинстве случаев действительно выполняется), и ввести соответствующий

коэффициент сжимаемости  $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ , то для зависимости

$$\Theta(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{V}_{M}}{\mathbf{V}(\mathbf{p})}$$
 можно получить:

$$\Theta(\mathbf{p}) = \Theta_{\mathbf{o}} \exp[\mathbf{i}(\mathbf{p})], \qquad (3.1.5)$$

$$\mathbf{i}(\mathbf{p}) = \int_{\mathbf{p}_0}^{\mathbf{p}} \boldsymbol{\beta}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} , \qquad (3.1.6)$$

где ро-исходное давление.

Отметим, что в работе [28], где также предпринималась попытка определения аналитического вида зависимости  $\overline{\sigma}(\mathbf{p})$  смеси металлдиэлектрик, предполагалось, что  $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{const}$ , в связи с чем было получено неудовлетворительное соответствие результатов расчета экспериментальным данным.

При  $i(\mathbf{p}) - i(\mathbf{p}_c) \ll 1$  (в нашем случае это величина порядка  $10^{-1} - 10^{-2}$ ) подстановка (3.1.5) и (3.1.6) в (3.1.1) приводит к следующему приближенному выражению:

$$\overline{\sigma}(\mathbf{p}) = \mathbf{A}\Theta_{\mathbf{c}}^{\mathsf{t}} \left[ \mathbf{i}(\mathbf{p}) - \mathbf{i}(\mathbf{p}_{\mathbf{c}}) \right]^{\mathsf{t}}.$$
 (3.1.7)

Для нахождения аналитического представления  $\overline{\sigma}(\mathbf{p})$ необходимо знать явный вид зависимости  $\beta(\mathbf{p})$ . Как показывают наши измерения, экспериментальная кривая  $\beta(\mathbf{p})$  удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальной функцией (по-видимому, этот результат является достаточно универсальным для систем, подобных исследуемой (см., например, [29]):

$$\boldsymbol{\beta}(\mathbf{p}) = \mathbf{a} \exp(-\mathbf{b}\mathbf{p}) \tag{3.1.8}$$

при значениях параметров:  $a=3,9\cdot10^{-3}$ МПа<sup>-1</sup> и  $b=3,6\cdot10^{-3}$ МПа<sup>-1</sup>, соответственно. Тогда для  $\overline{\sigma}(\mathbf{p})$  окончательно получаем:

$$\overline{\sigma}(\mathbf{p}) = \mathbf{B}[\exp(-\mathbf{b}\mathbf{p}_{c}) - \exp(-\mathbf{b}\mathbf{p})]^{t}, \qquad (3.1.9)$$

где  $\mathbf{B} = \mathbf{A} \left( \frac{\Theta_{c} \mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right)^{t}$ , причем, как следует из (3.1.5), (3.1.6) и (3.1.8),

величина критического давления  $\mathbf{p}_{c}$ , при котором для данной исходной объемной доли металла  $\boldsymbol{\Theta}_{o}$  достигается порог протекания, может быть вычислена по формуле:

$$\mathbf{p}_{c} = \frac{1}{b} \ln \left[ \frac{b}{a} \ln \frac{\Theta_{o}}{\Theta_{c}} + \exp(-b\mathbf{p}_{o}) \right]^{-1}.$$
 (3.1.10)

Аналогично, для давлений **р** < **р**<sub>с</sub>, используя (3.1.2), находим:

$$\overline{\sigma}(\mathbf{p}) = \mathbf{C}[\exp(-\mathbf{b}\mathbf{p}) - \exp(-\mathbf{b}\mathbf{p}_{c})]^{-q}, (3.1.11)$$
$$\mathbf{C} = \left(\frac{\sigma_{\pi}}{\sigma_{M}}\right) \left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}\right)^{-q}.$$

где

Сравнение результатов расчетов по формулам (3.1.9)-(3.1.11) (использовались указанные выше значения параметров  $\Theta_c$ , t, q, A) с экспериментальными кривыми  $\overline{\sigma}(\mathbf{p})$  для ряда значений  $\Theta_o$  (рис.3.1.2) показывает, что полученные зависимости дают достаточно полное описание поведения электропроводности плотно спрессованных смесей металл-диэлектрик при изменении внешнего давления и, в частности, эффекта высокой тензочувствительности указанных систем вблизи порога протекания.

Подставляя в (3.1.9) значение **р**с из (3.1.10), находим соотношение, связывающее объемную долю металла в исходной смеси и давление прессования, необходимое для получения материала с заданным значением электропроводности:

$$\Theta_{o} = \Theta_{c} \exp \left\{ \frac{1}{\Theta_{c}} \left( \frac{\overline{\sigma}}{A} \right)^{1/t} + \frac{a}{b} \left[ \exp(-bp) - \exp(-bp_{o}) \right] \right\}$$
(3.1.12)

В случае, когда в рабочем диапазоне давлений  $\boldsymbol{\beta}$  не зависит от **р**, зависимость  $\boldsymbol{\Theta}_{o}(\overline{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p})$  упрощается. Из (3.1.1), (3.1.5) и (3.1.6) находим:

$$\Theta_{o} = \left[\Theta_{c} + \left(\frac{\overline{\sigma}}{A}\right)^{1/t}\right] \exp\left[-\beta(\mathbf{p}_{o} - \mathbf{p})\right] \quad (3.1.13)$$

Ниже приводится пример практического использования полученных зависимостей при решении задачи изготовления материала, состоящего из медного порошка и дисперсных гидросиликатов кальция нестабильной структуры общего вида **0,8СаО·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O** с заданной электропроводностью ( $\sigma = 70 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ ).

Предварительно, экспериментальным путем устанавливают зависимость  $\sigma(\Theta)$  для данного материала в интервале  $0,2 \le \Theta \le 0,3$  с шагом 0,02 при **р**<sub>0</sub>=100 МПа.

Выбор интервала изменения содержания металла в смеси от 0,2 до 0,3 обусловлен тем, что значение  $\Theta_c$  для любых трехмерных систем находится именно в указанных пределах. Величина выбранного шага измерений (0,02) соответствует реальной максимально возможной точности задания объемной доли металла в смеси при обеспечении невысокой трудоемкости за счет снижения числа предварительных измерений.

Из полученной экспериментальной зависимости  $\overline{\sigma}(\Theta)$  находят значение порога протекания ( $\Theta_c$ ), соответствующего резкому увеличению электропроводности. При этом константы **A** и **t** из (3.1.12), (3.1.13) определяют из графика зависимости  $\overline{\sigma}(\Theta)$ , построенного в логарифмическом масштабе. Соответствующие измерения дают:

$$\Theta_{c} = 0,22; A = 1,2 \cdot 10^{-3}; t = 2.$$

Для определения коэффициента сжимаемости материала строят зависимость изменения его объема от давления прессования. С этой целью используют индикаторы часового типа, позволяющие фиксировать перемещение плиты пресса при увеличении давления в процессе прессования образца. Затем определяют значение **β** по формуле

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \,. \tag{3.1.14}$$

Как показывают исследования, при увеличении давления от 600 до 1000 МПа, объем гидросиликата кальция уменьшается с 3,92 см<sup>3</sup> до 2,20 см<sup>3</sup>. Отсюда  $\beta = 1,1 \cdot 10^{-3}$  МПа<sup>-1</sup>. Тогда при заданном значении  $\Theta_0 = 0,14$  из (3.1.13) находят требуемую величину давления прессования  $\mathbf{p} = 635$  МПа (табличное значение электропроводности меди  $\sigma_{\mathbf{M}} = 6,45 \cdot 10^5$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). С другой стороны, если задано значение давления прессования, то рассчитывают наименьшую исходную объемную долю металлического компонента, при которой возможно получение изделия с  $\sigma = 0,7$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Так, при  $\mathbf{p} = 1000$  МПа из (3.1.13) находим:  $\Theta_0 = 0,12$ . После определения  $\mathbf{p}$  и  $\Theta_0$ , проводят прессование материала при установленном давлении и минимальном содержании металла в смеси.

Предварительные расчеты по предлагаемой методике позволяют добиться экономии металла, необходимого для получения материала с заданными электрическими свойствами, за счет точного назначения количества проводящей добавки в зависимости от давления, которое обеспечивает имеющееся оборудование.

Итак, в результате проведенного исследования зависимостей электропроводности смесей гранулярная медь – гидросиликат кальция от содержания металла в смеси и внешнего давления обнаружено существование критических областей  $\Theta$  и **р**, в которых наблюдается резкое изменение **с**. На основании сопоставления указанных зависимостей с полученными аналитическими выражениями показано, что процесс электропереноса в подобных системах в первом прибли-

жении описывается в рамках модели перекрывающихся сфер теории протекания. Проиллюстрирована возможность практического применения полученных результатов при изготовлении металлосиликатных материалов с заданной электропроводностью.

## 3.2. Низкочастотные электрофизические свойства металлосиликатных материалов

Металлосиликатные материалы контактного твердения по своим физико - техническим свойствам являются одними из наиболее перспективных объектов для таких областей промышленности как электроэнергетика, микроволновая электроника, электрометаллургия и др. Электропроводность смесей дисперсных диэлектриков с гранулярными металлами и, в частности, металлосиликатных материалов, исследовалось на постоянном токе как на модельных системах [27], так и на реальных объектах [22]. Было показано, что фазовый переход металл-диэлектрик, происходящий при приближении объемной доли металлического компонента к некоторому критическому значению (порогу протекания), вызывает резкое изменение электрических свойств дисперсной системы. В то же время, явления, связанные с электропереносом в указанных системах в переменных полях изучались в основном теоретически на основании аналогии с теорией фазовых переходов (гипотеза подобия) [27, 31], либо с использованием теории эффективной среды [32]. При этом, наиболее интересным результатом явилось предсказание аномального роста диэлектрической проницаемости смеси (поляризационной катастрофы) вблизи порога протекания, подтвержденное затем посредством численного эксперимента [33].

В настоящем разделе приведены результаты экспериментальных исследований критического поведения электропроводности и диэлектрической проницаемости спрессованных смесей гидросиликат кальция – гранулированная медь в диапазоне частот 100 Гц – 15 кГц. Измерены значения соответствующих характеристик в области порога протекания. На основании сопоставления данных эксперимента с полученными теоретическими зависимостями выбрана модель процесса электропереноса в указанных системах.

#### Методика эксперимента

Основным фактором, лимитирующим развитие экспериментальных исследований смесей металл-диэлектрик на

переменном токе, является отсутствие серийной аппаратуры, позволяющей производить измерения диэлектрической проницаемости систем с большими диэлектрическими потерями (tgδ > 10). В связи с этим, была разработана специальная мостовая измерительная схема, позволяющая получить отдельно значение емкости (в пределах 10 пФ - 100 мкФ) и активной составляющей полного сопротивления образца (10 Ом – 10 МОм) в диапазоне частот 20 Гц – 20 кГц при  $tg\delta \leq 1000$ . Варианты измерительной цепи, использующиеся в различных диапазонах измеряемых параметров, приведены на рис. 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3. Здесь **R**<sub>x</sub> и **C**<sub>x</sub> – сопротивление и емкость исследуемого образца;  $\mathbf{R}_0$  и  $\mathbf{C}_0$  – эталонные сопротивления и емкость; ИНВ – широкополосный инвертор (операционный усилитель); ИН – индикатор нуля (двухканальный осциллограф); Г – звуковой генератор с низкочастотным входом.

Цепь, состоящая из сопротивлений  $\mathbf{R}_3$ ,  $\mathbf{R}_4$ ,  $\mathbf{R}_5$  и подстроечного конденсатора  $\mathbf{C}'_0$  предназначена для компенсации начальных параметров моста. Измерения проводятся по эквивалентной схеме параллельного замещения. Если реальный конденсатор должен быть замещен последовательной схемой, необходим соответствующий пересчет измеренных значений  $\mathbf{R}_x$  и  $\mathbf{C}_x$ . Использовавшиеся образцы изготавливались прессованием смесей медного порошка (основная фракция радиуса 30 мкм) и гидросиликата кальция **C-S-H(1)** с различным массовым содержанием металлического компонента под давлением 500МПа. Объемная доля металла рассчитывалась по известным значения мобъемной массы сформированных образцов с точностью  $\pm$  0,001. Принимались специальные меры для обеспечения равномерного распределения металлических частиц в исходной смеси.

Образцы представляли собой диски диаметром 32 мм и толщиной 3 мм с дополнительно напрессованными та торцевые поверхности тонкими слоями меди, которые использовалось в качестве электродов. Для уменьшения влияния флуктуаций локальных параметров смеси на результаты измерений изготавливались серии образцов с одинаковым содержанием металла и, соответствующие результаты измерений, затем усреднялись.

![](_page_32_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.2.1. Мостовая измерительная цепь для определения импеданса образцов с большими диэлектрическими потерями (**R**<sub>x</sub>≥10 к**O**м)

![](_page_32_Figure_2.jpeg)

Рис. 3.2.2. Мостовая измерительная цепь для определения импеданса образцов с большими диэлектрическими потерями (**R**<sub>x</sub> <10 кОм, **C**<sub>x</sub>=**C**<sub>0</sub>, **R**<sub>x</sub>= **R**<sub>0</sub>)

![](_page_33_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.2.3. Мостовая измерительная цепь для определения импеданса образцов с большими диэлектрическими потерями (универсальная), С<sub>x</sub>=C<sub>0</sub>, R<sub>x</sub>=kR<sub>0</sub>

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6 представлены экспериментальные зависимости проводимости  $\sigma$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от объемной доли металлического компонента  $\Theta$  в образце и частоты приложенного электрического поля v. Попытка интерпретации указанных зависимостей путем их сопоставления с теоретическими выражениями, полученными в работах [27, 31] в рамках гипотезы подобия для случая  $\sigma_{\rm d}$  =0 ( $\sigma_{\rm d}$  - проводимость диэлектрика), не дает удовлетворительных результатов.

Действительно, согласно [27, 31] при  $\Theta > \Theta_c$  ( $\Theta_c$  - критическая объемная доля металла, при которой происходит резкое изменение  $\sigma$  системы – порог протекания) зависимость  $\sigma(\omega, \Theta)$  диэлектрика с металлическими включениями должна иметь вид:

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) \sim (\boldsymbol{\Theta} - \boldsymbol{\Theta}_{c})^{t} \,. \tag{3.2.1}$$

При **Ө < Ө**<sub>с</sub> :

$$\sigma(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) \sim \boldsymbol{\omega}^2 (\boldsymbol{\Theta}_{c} - \boldsymbol{\Theta})^{-p}, \qquad (3.2.2)$$

а диэлектрическая проницаемость должна изменяться по закону:

$$\varepsilon(\omega, \Theta) \sim (\Theta_c - \Theta)^{-q}$$
. (3.2.3)

Зависимости (3.2.1) – (3.2.3) справедливы при  $1 << |\Theta_c - \Theta| << \Delta$ , где

$$\Delta = \left(\frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{M}}\right)^{\frac{s}{t}} - \qquad (3.2.4)$$

размер области размазки – интервала  $\Theta$  вблизи порога протекания, где происходит плавный переход от (3.2.1) к (3.2.2). Входящие в формулы (3.2.1) – (3.2.4) величины **t**, **q**, **s**, **p** – являются параметрами выбранной модели электропереноса (критические индексы теории протекания). Сравнивая зависимости (3.2.1) – (3.2.3) с соответствующими экспериментальными кривыми (рис.3.2.4 – 3.2.6), легко обнаружить, что дисперсия измеренных на опыте величин **o** и **ɛ** не соответствует законам (3.2.2) и (3.2.3), предсказываемым теорией. И, если наличие обнаруженных частотных изменений **ɛ**, не соответствующих

![](_page_34_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.2.4. Электропроводность системы «гидросиликат кальция – гранулярная медь» в области порога протекания. Точки – эксперимент (при 0,163; =100 Гц, при 0,163 – постоянный ток); сплошная линия – аппроксимация на основании формул.

![](_page_34_Figure_2.jpeg)

Рис. 3.2.5. Дисперсия электропроводности системы «гидросиликат кальция – гранулярная медь» при различном содержании металла:

1 – 0,143; 2 – 0,151; 3 – 0,155; 4 – 0,158; 5 – 0,160; 6 – 0,1615. Точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация на основании формул.

![](_page_35_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.2.6. Диэлектрическая проницаемость системы «гидросиликат кальция – гранулярная медь» в области порога протекания на частотах:  $\mathbf{v} = 100 \ \Gamma \mu \ (1);$  $\mathbf{v} = 10 \ \kappa \Gamma \mu \ (2).$  Точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация на основании формул. теории, можно попытаться объяснить методическими погрешностями эксперимента (эквивалентная схема образца может быть сложнее используемой параллельной схемы замещения), то отсутствие дисперсии  $\sigma$  не поддается разумной трактовке в рамках рассматриваемой теории. Ниже показано, что адекватная интерпретация полученных экспериментальных зависимостей может быть проведена на основании обобщения теории [27, 31] на случай неидеального диэлектрика с  $\sigma_{\Pi} \neq 0$ .

Следуя [31], представим комплексную проводимость **\hat{\sigma}** рассматриваемой системы (считаем, что приложенное поле является квазистационарным)

$$\hat{\sigma}(\omega, \Theta) = \sigma(\omega, \Theta) - \frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega, \Theta)$$
 (3.2.5)

в виде (используем единицы СГС):

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma}_{M} \mathbf{f}(\boldsymbol{\Theta}, \mathbf{z}) \quad , \quad (3.2.6)$$

где

$$\mathbf{z}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{_{\mathcal{I}}}(\boldsymbol{\omega})}{\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{_{\mathcal{M}}}(\boldsymbol{\omega})}, \qquad (3.2.7)$$

$$\hat{\sigma}_{\mu}(\omega) = \sigma_{\mu} - i \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_{\mu},$$
 (3.2.8)

и на достаточно низких частотах, при которых  $\sigma_{_{M}} >> \frac{\omega \epsilon_{_{M}}}{4\pi}$ ,

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{M}}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}} \,. \tag{3.2.9}$$

В (3.2.8), (3.2.9)  $\sigma_{d}, \epsilon_{d}, \sigma_{M}$  - статические значения соответствующих величин.

С учетом (3.2.8), (3.2.9):

$$\mathbf{z}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{h} - \mathbf{i} \frac{\boldsymbol{\omega} \boldsymbol{\varepsilon}_{\scriptscriptstyle \mathcal{I}}}{4\pi \boldsymbol{\sigma}_{\scriptscriptstyle \mathsf{M}}}, \qquad (3.2.10)$$

где

$$\mathbf{h} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\mathcal{A}}}{\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}}}.$$
 (3.2.11)

В критической области  $\Theta$ , где  $|\Theta - \Theta_c| << 1$  (в дальнейшем вводим обозначение:  $\Theta - \Theta_c = \tau$ ), функция **f** согласно гипотезе подобия имеет вид:

$$\mathbf{f} = \tau^{t} \left\{ \mathbf{A}_{0} + \mathbf{A}_{1} \left( \frac{\mathbf{z}}{\tau^{t/s}} \right) + \dots \right\}, \ \tau > \mathbf{0}, \ \tau >> \Delta, (3.2.12)$$
$$\mathbf{f} = \mathbf{z}^{s} \left\{ \mathbf{a}_{0} + \mathbf{a}_{1} \left( \frac{\tau}{\mathbf{z}^{s/t}} \right) + \dots \right\}, \ \left| \tau \right| << \Delta, \qquad (3.2.13)$$

$$\mathbf{f} = \frac{\mathbf{z}}{(-\tau)^{q}} \left\{ \mathbf{B}_{0} + \mathbf{B}_{1} \frac{\mathbf{z}}{(-\tau)^{t/s}} + \dots \right\}, \ \tau < \mathbf{0}, \ |\tau| >> \Delta, \ (3.2.14)$$

где А<sub>0</sub>, В<sub>0</sub>, а<sub>0</sub>, А<sub>1</sub>, а<sub>1</sub>>0, В<sub>1</sub><0 – константы;

$$\Delta = \left| \mathbf{z} \right|^{\mathbf{s}/\mathbf{t}},\tag{3.2.15}$$

а критические индексы t, q и s связаны выражением, получающимся из соотношения Крамерса – Кронига:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{t}(\mathbf{1} - \mathbf{s})}{\mathbf{s}} \,. \tag{3.2.16}$$

Раскладывая функцию **f** в ряд по степеням **z** при **z** $\rightarrow$ **0** и ограничиваясь первыми тремя членами разложения, из (3.2.5) и (3.2.6) для  $\sigma(\omega, \Theta)$  и  $\epsilon(\omega, \Theta)$  получаем:

$$\sigma(\omega, \Theta) = \sigma_{M} \left\{ \mathbf{f}(\Theta, \mathbf{0}) + \mathbf{h} \frac{\partial \mathbf{f}(\Theta, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}} \right|_{\mathbf{z}=\mathbf{0}} + \frac{1}{2} \left[ \mathbf{h}^{2} - \left( \frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{M}} \right)^{2} \right] \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{f}(\Theta, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}^{2}} \right|_{\mathbf{z}=\mathbf{0}} \right\}$$
(3.2.17)  
$$\varepsilon(\omega, \Theta) = \varepsilon_{\pi} \left( \frac{\partial \mathbf{f}(\Theta, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}} \right|_{\mathbf{z}=\mathbf{0}} + \mathbf{h} \frac{\partial^{2} \mathbf{f}(\Theta, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}^{2}} \right|_{\mathbf{z}=\mathbf{0}} \right).$$
(3.2.18)

Используя далее соотношения (3.2.12) – (3.2.14), на основании (3.2.17), (3.2.18), находим окончательные выражения для проводимо-

сти и диэлектрической проницаемости неидеального диэлектрика с металлическими включениями в различных интервалах концентраций металла:

1)  $\tau > 0$ ,  $\tau >> \Delta$ :

 $2) \sigma < 0$   $|\sigma| >> \Lambda$ 

3)  $|\tau| \ll \Delta$ :

 $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) = \mathbf{A}_{\mathbf{o}}\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}}\boldsymbol{\tau}^{\mathsf{t}}; \qquad (3.2.19)$ 

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) = \mathbf{A}_1 \boldsymbol{\varepsilon}_{\scriptscriptstyle \mathrm{I}} \boldsymbol{\tau}^{-\mathbf{q}}. \tag{3.2.20}$$

$$\sigma(\omega, \Theta) = \sigma_{\rm M} \left\{ B_0 h(-\tau)^{-q} + B_1 \left[ h^2 - \left( \frac{\omega \varepsilon_{\rm A}}{4\pi \sigma_{\rm M}} \right)^2 \right] (-\tau)^{-p} \right\} (3.2.21)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) = \mathbf{B}_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{\mathcal{I}}}(-\tau)^{-\mathbf{q}}; \qquad (3.2.22)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{t} \left(\frac{2}{\mathbf{s}} - \mathbf{1}\right). \tag{3.2.23}$$

$$\sigma(\omega, \Theta) = \mathbf{a}_{o} \sigma_{M} \left[ \mathbf{h}^{2} + \left( \frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{M}} \right)^{2} \right]^{\frac{s}{2}} \cos \left[ \mathbf{s} \cdot \operatorname{arctg} \left( \frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{\pi}} \right) \right]; \quad (3.2.24)$$

$$\varepsilon(\omega,\Theta) = a_0 \frac{4\pi\sigma_M}{\omega} \left[ h^2 + \left(\frac{\omega\varepsilon_{\pi}}{4\pi\sigma_M}\right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} \sin\left[s \cdot \arctan\left(\frac{\omega\varepsilon_{\pi}}{4\pi\sigma_{\pi}}\right)\right].(3.2.25)$$

Если в формулах (3.2.19) – (3.2.25) положить **h**=0, то они преобразуются в соответствующие выражения из [27, 31] для частного случая  $\sigma_{\pi} = 0$ .

Используем полученные соотношения для описания экспериментальных зависимостей рис. 3.2.4 – 3.2.6.

При содержании металлического компонента, превышающего порог протекания ( $\tau > 0$ ), зависимость  $\sigma(\Theta)$  (рис.3.2.4) должна описываться выражением (3.2.19). Варьируя величину  $\Theta_{c}$  до достижения

максимального значения коэффициента линейной корреляционой связи  $\rho$  массивов  $\lg \frac{\sigma}{\sigma_{M}}$  и  $\lg(\Theta - \Theta_{c})$ , по методу наименьших квадратов (МНК) находим  $\rho = 0.98$ ;  $\Theta_{c} = 0.162 \pm 0.001$ ;  $t = 1.5 \pm 0.1$ ;  $A_{o} \approx 6.6 \cdot 10^{-4}$ .

Приведенные значения пороговой концентрации  $\Theta_c$  и критического индекса **t** находятся в хорошем соответствии с полученными для модели протекания по узлам решетки [27].

Ранее при исследовании зависимости  $\sigma(\Theta)$  в подобной системе на постоянном токе нами было показано, что процесс электропереноса удовлетворительно описывается в рамках задачи распределенных перекрывающихся случайно сфер теории протекания. Принципиальное отличие полученного здесь результата может быть объяснено, если учесть, что в настоящей работе при изготовлении образцов использовался медный порошок с более однородным распределением частиц по размерам, что, по-видимому, приводит к более высокой симметрии их расположения в диэлектрической матрице.

Прежде, чем перейти к сопоставлению экспериментальных зависимостей  $\sigma(\omega, \Theta)$  при  $\tau < 0$  (рис. 3.2.4) с соответствующим теоретическим выражением (3.2.21), отметим, что при любых частотах из диапазона  $\nu \le 15$  кГц, в котором проводились измерения, выполняется неравенство:

$$\frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{M}} \ll \mathbf{h} \,. \tag{3.2.26}$$

При этом (3.2.21) преобразуется к виду:

$$\sigma(\boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\Theta}) = \mathbf{B}_{\mathbf{o}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}} \mathbf{h}(-\tau)^{-\mathbf{q}}. \qquad (3.2.27)$$

Отсюда следует, что в указанном интервале частот дисперсия  $\sigma$  не должна наблюдаться. Это подтверждается результатами наших измерений (рис. 3.2.5). Отсутствие зависимости  $\sigma(\omega)$  указывает на то, что на данных частотах не происходит диссипации энергии электрического поля, обусловленной поляризацией изолированных металлических кластеров, и основной вклад в диэлектрические потери вносит сквозная проводимость.

Сравнение экспериментальной кривой  $\sigma(\Theta)$  при  $\tau < 0$  (рис.3.2.4) с зависимостью (3.2.27), проведенное при помощи МНК, дает:

 $\rho = 0.98; \Theta_{c} = 0.162 \pm 0.01; t = 1.00 \pm 0.05; B_{o} \approx 0.14.$ 

Важным критерием применимости гипотезы подобия для интерпретации результатов по электропереносу является выполнение соотношений между критическими индексами (3.2.16). Независимая оценка индекса **s**, необходимого для проверки соотношения (3.2.16), может быть проведена, если известно значение электропроводности на пороге протекания  $\sigma(\Theta_c)$ .

Действительно, при 
$$\nu >> \frac{2\sigma_{\pi}}{\varepsilon_{\pi}}$$
 (в нашем случае  $\frac{2\sigma_{\pi}}{\varepsilon_{\pi}} \approx 9$  Гц), из

(3.2.24) получаем:

$$\sigma(\omega, \Theta_{c}) = \mathbf{a}_{o} \sigma_{M} \left( \frac{\omega \varepsilon_{\pi}}{4\pi \sigma_{M}} \right)^{s} \cos\left(s \cdot \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.2.28)$$

Если 
$$\mathbf{v} << \frac{2\sigma_{A}}{\varepsilon_{A}}$$
 и, в том числе,  $\mathbf{v} = 0$  (постоянный ток), (3.2.24)

дает:

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}) = \mathbf{a}_{\mathbf{o}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}} \mathbf{h}^{\mathbf{s}}. \qquad (3.2.29)$$

Однако, экспериментальное определение  $\sigma(\Theta_c)$  практически невозможно, поскольку погрешность задания  $\Theta$  существенно превышает размер области размазки  $\Delta$ , в котором находится порог протекания. Кроме того, для систем конечных размеров такое определение  $\sigma(\Theta)$  невозможно принципиально. В этом случае характерный размер критических кластеров (корреляционный радиус):

$$\mathbf{L} \approx \frac{1}{|\mathbf{\tau}|^{\mathbf{v}}} \tag{3.2.30}$$

( $\nu \approx 0.9$  - критический индекс) не может превышать (в единицах постоянной решетки) размера образца **l**, а значит,  $|\tau|$  не может быть

меньше  $W_l = l^{-1/\nu}$ . При  $W_l > \Delta$  значение  $\Theta_c$  не определено и флуктуирует в пределах  $W_l$ .

У нас  $\Delta \sim 10^{-6}$ ,  $W_1 \sim 10^{-4}$ . Поэтому проверку (3.2.13) проведем, сравнивая вычисленное значение **s** на основании полученных величины **t** и **q** с литературными данными [24, 33]. Находим: **s** = 0,60 ± 0,05, что в пределах погрешностей совпадает с величинами, приведенными в [24, 33].

Согласно (3.2.20) и (3.2.22) диэлектрическая проницаемость рассматриваемой гетерогенной системы должна резко возрастать при приближении к порогу протекания (как при  $\tau > 0$ , так и при  $\tau < 0$ ) стремясь к конечному пределу в узком интервале  $\Theta$  вблизи  $\Theta_c$ .

Предельное значение  $\varepsilon$  для нашего диапазона частот ( $\nu >> \frac{2\sigma_{_{\mathcal{I}}}}{\varepsilon_{_{\mathcal{I}}}}$ ) в

соответствии с (3.2.25) определяется выражением:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{\Theta}_{c}) = \mathbf{a}_{o}\boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\mu}} \left( \frac{4\pi\sigma_{M}}{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\mu}}} \right)^{1-s} \cdot \sin\left(\mathbf{s}\cdot\frac{\pi}{2}\right). \quad (3.2.31)$$

В действительности же максимально достижимое значение **є** должно быть существенно меньше вследствие конечности размеров системы (см. выше).

Анализ показывает, что экспериментальная зависимость  $\varepsilon(\Theta)$ (рис. 3.2.6) находится с хорошем соответствии с выводами теории. Действительно, ее сопоставление с (3.2.20) при помощи МНК дает коэффициент корреляции  $\rho = 0.98$  при  $\mathbf{q} = 1.05 \pm 0.05$  и  $\mathbf{B}_{0} \approx 0.71$ .

Указанное значение **q** совпадает (в пределах погрешностей) с полученным из зависимости  $\sigma(\Theta)$  при  $\tau < 0$ .

Качественно эффект аномального роста диэлектрической проницаемости можно объяснить, ясли каждую пару ближайших металлических кластеров, разделенных вблизи порога протекания тонкой диэлектрической прослойкой, рассматривать как некоторый конденсатор. Тогда при приближении к порогу эффективная поверхность такого конденсатора стремится к бесконечности и, значит, резко возрастает эффективная емкость системы. Соотношение (3.2.31) описывает поведение  $\varepsilon$  не только при  $\Theta = \Theta_c$ , но и при любых  $\Theta$ , находящихся в пределах области размазки. На высоких частотах размер области размазки  $\Delta$  может быть достаточно большим (3.2.10), (3.2.15) и предсказываемая (3.2.31) дисперсия  $\varepsilon$  может быть зафиксирована на опыте. В нашем же случае  $\Delta \sim 10^{-6}...10^{-5}$ , что исключает возможность наблюдения зависимости  $\varepsilon(\omega)$ . Поэтому, как уже отмечалось, обнаруженные изменения  $\varepsilon$  с частотой должны быть, по-видимому, отнесены за счет методических погрешностей эксперимента.

Итак. на основании сопоставления полученных экспериментальных и теоретических зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости спрессованных смесей гидросиликат кальция – гранулярная медь от концентрации металла и частоты приложенного низкочастотного электрического поля показано, что процесс электропереноса в подобных системах может быть описан на основании гипотезы подобия в рамках решеточной модели узлов. Обнаруженный эффект резкого возрастания диэлектрической проницаемости (до значений ~104), происходящего наряду со скачкообразным увеличением проводимости вблизи порога протекания, указывает на возможности практического применения исследованного материала, в частности, для создания эффективных поглотителей электромагнитных волн в микроволновом диапазоне частот.

Теоретически показано и подтверждено на опыте [34], что при приближении объемной доли металлического компонента к порогу протекания происходит резкое увеличение коэффициента поглощения радиоизлучения металлосиликатным материалом в диапазоне СВЧ. При этом до определенных значений концентрации металла коэффициент отражения растет значительно медленнее, что позволяет получить материал с оптимальными радиопоглощающими свойствами. Учитывая также высокие физико-механические характеристики металлосиликатных материалов, последние при соответствующем выборе компонентов, их соотношения, параметров приготовления композиции, могут быть рекомендованы в качестве эффективных облицовочных радиопоглощающих материалов.

В таблице 3.2.1 представлены физико-механические и электрофизические характеристики металлосиликатных материалов.

#### Таблица 3.2.1

## Физико-механические и электрофизические характеристики радиопоглощающих облицовочных материалов

Показатель	Диапазон значений
Плотность	1770 – 2700 кг/м <sup>3</sup>
Пористость	10-16 %
Предел прочности:	
при сжатии	50 – 200 МПа
при изгибе	9 – 30 МПа
Теплопроводность	$0,4 - 4,0 \text{ Bt/m} \cdot \text{K}$
Теплоемкость	0,4-0,8 кДж/кг·К
Удельное электрическое сопротивление	до 10 <sup>-4</sup> Ом·м
Диэлектрическая проницаемость	до 17000
Коэффициент отражения по мощности в	
диапазоне 17 – 26 ГГц	не более 0,5 дБ
Коэффициент поглощения по мощности в	
диапазоне 17–26 ГГц (толщина плитки 5 мм)	не менее 40 дБ

Предлагаемые облицовочные радиопоглощающие материалы по сравнению с известными (металлические покрытия, материалы со специальным профилем поверхности, материалы, армированные металлическими волокнами и др.) обладают следующими преимуществами:

- 1. Универсальность за счет широкого рабочего диапазона частот.
- 2. Низкоэнергоемкая технология получения, связанная с исключением высокотемпературной обработки за счет использования аморфизированных силикатов.
- 3. Низкая стоимость за счет экономии металла (содержание металла не более 20%), возможности применения стандартного оборудования и использования промышленных отходов.

#### Список литературы

1. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1971 – 224 с.

2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981.

3. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 295с.

4. Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, 1981. – 488с.

5. Друкованный М.Ф., Дударь И.Н., Загреба В.П. Исследование характера изменения электродных потенциалов при тепловой обработке вяжущего. Изв. высш. учебн. заведений. Строительство и архитектура, 1983, №7, с.71-74.

6. Мчедлов-Петросян О.П., Салоп Г.А., Сидорович Я.Й. Контроль тверднення цементів і бетонів. – Київ: Будівельник, 1969. – 104с.

7. Краснянский Г.Е., Казанский В.М., Кривенко П.В. Электрофизическое исследование начальных стадий структурообразования в шлакощелочном вяжущем. – Известия АН СССР. Неорган. материалы, 1987, т.23, №4, с.672-676.

8. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / Под ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1981. – 224с.

9. Гранковский И.Г., Глуховский В.Д., Чистяков В.В. и др. Гидратация и структурообразование шлакощелочного вяжущего. Известия АН СССР. Неорган. материалы, 1982, т.18, №6, с.1038-1043.

10. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. II Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев: КИСИ, 1984, с.10-16.

11. Полак А.Ф. О теориях твердения цемента. – В кн.: Твердение цемента. – Уфа: Изд. НИИПромстрой, 1974, с.12.

12. Берней И.И., Автономов И.В. Электрические свойства шлакощелочного бетона. – Известия вузов. Строительство и архитектура, 1984, №1, с.75-79.

13. Казанский В.М., Величко Т.П. Пористая структура и формы связи воды шлакощелочного бетона. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тез. докл. Ш Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев.: КИСИ, 1989, т.П, с.20.

14. Волошин В.А., Черненко А.В., Комнатный Ю.Д. и др. Влияние полимерных добавок на изолирующую способность портландцементных тампонажных растворов. – Нефтяное хозяйство, 1983, №.9.

15. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464с.

16. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение. – М.: Стройиздат, 1986. – 278с.

17. Казанский В.М., Краснянский Г.Е., Новоминский В.А Кинетика льдообразования и термовлагопроводности в бетоне. – В кн.: Научные исследования и их внедрение в строительной отрасли. Тез. докл. науч.-техн. конф. – Саранск, 1989, с.23.

18. Казанский В.М., Новоминский В.А Морозостойкость строительных материалов при разных температурах замораживания. – Строительные материалы, 1988, №9, с.22-24.

19. Чеховский Ю.В., Лифшиц А.В. Ускоренные методы определения морозостойкости бетона. – Промышленность строительных материалов. – М.: 1986, Серия 3, выпуск 1. – 45с.

20. Бернацкий А.Ф. и др. Электрические свойства бетона. – М.: Энергия, 1980. – 208с.

21. Ефименко Ю.В., Некипелов И.Н. Электропроводность замерзающего бетона.: В кн. Местные строительные материалы. – Омск, 1985, с.30-37.

22. Глуховский В.Д., Казанский В.М., Краснянский Г.Е. и др. Электропроводность металлосиликатных материалов при контактном твердении. - Известия АН СССР. Неорган. материалы, 1988, т.24, №5, с.824-827.

23. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунов С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – Киев: Вища школа, 1991. – 242с.

24. Шкловский Б.М., Эфрос А.Л. Электрические свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979, с.126.

25. Киркпатрик С. Перколяция и проводимость. – В сб.: Новости физики твердого тела. Вып.7. – М.: Мир, 1977, с.249.

26. Webman I., Jortner J. Numerical simulations of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials - Phys. Rev. D, 1975, v.11, №8, p.2885. 27. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical behaviors of conductivity and dielectric constant near the metal-nonmetal transition. – Pfys. Status solidi B., 1976, v.76, №2, p.475.

28. Челидзе Т.Л. Об аномально высокой тензочувствительности электропроводности неоднородных сред. – ЖЭТФ, 1984, т.87, №2, с.635.

29. Джонс. В.Д. Основы порошковой металлургии. Часть II. Прессование и спекание. – М.: Мир, 1965. – 426с.

30. Краснянский Г.Е., Максунов С.Е., Величко Т.П. Электрофизические свойства металлосиликатных материалов. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тез. докл. Ш Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев: КИСИ, 1989, т.I, с.27.

31. Балагуров Б.Я. К теории дисперсии проводимости двухкомпонентных сред. – ЖЭТФ, 1985, т.88, №5, с.1664-1675.

32. Дубров В.Е., Левинштейн М.С., Шур М.С. Аномалия диэлектрической проницаемости при переходе металл-диэлектрик. Теория и моделирование. – ЖЭТФ, 1976, т.70, №5, с.2014-2024.

33. Виноградов А.П., Каримов А.М., Кунавин А.Т. и др. Исследование критического поведения диэлектрической проницаемости гетерогенных смесей. – ДАН СССР, 1984, т.275, №3, с.590-592.

34. Краснянский Г.Е., Макаров С.Е., Степаненко С.И. Радиопоглощающие свойства металлосиликатных материалов. – В кн.: Строительные материалы, изделия и конструкции со специальными эксплуатационными свойствами. – Киев, 1993. – с.22.

## Оглавление

Введение		
Раздел 1. Исследование начальных стадий структурообразования вяжущих	6	
1.1.         Разработка методики исследования кинетики формирования цементного         камня         по           электропроводности         вамия         <	6	
1.2. Исследование роли щелочных катионов на ранних стадиях структурообразования шлакощелочного вяжущего	16	
1.3. Формирование структуры твердеющих тампонажных растворов	26	
1.4. Особенности структурообразования наполненных вяжущих на основе портландцемента и их связь с рецептурой	34	
Раздел 2. Исследование кинетики диффузии влаги и льдистости в процессе одностороннего замораживания бетона	47	
Раздел 3. Исследование электропроводных вяжущих контактного твердения	53	
3.1. Зависимость электропроводности металлосиликатных материалов от содержания металла и приложенного давления	53	
3.2. Низкочастотные электрофизические свойства металлосиликатных материалов	63	
Список литературы	80	

## Наукове видання

Клапченко Василь Іванович Краснянський Григорій Юхимович Азнаурян Ірина Олександрівна

## ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Монографія