

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет будівництва, архітектури та дизайну

(повне найменування інституту, назва факультету)

Кафедра будівельного виробництва та управління проектами

(повне найменування кафедри)

## Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

магістра

(ступінь вищої освіти)

на ТЕМУ ЗБІЛЬШЕННЯ ЗАХИСТУ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД ВІД  
ЗОВНІШНІХ ВПЛИВІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОЛОГІЙ  
МОДИФІКОВАНОГО БЕТОНУ  
INCREASED PROTECTION OF SPECIAL STRUCTURES FROM  
EXTERNAL INFLUENCES BASED ON MODIFIED CONCRETE  
TECHNOLOGIES

Виконав: студент(ка) 2 курсу, групи БАДз-112м  
Спеціальності 192 Будівництво та цивільна  
інженерія

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Промислове та цивільне будівництво

Напалков С.М.

(прізвище та ініціали)

Керівник Кулік М.В.

(прізвище та ініціали)

Рецензент \_\_\_\_\_

(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»  
(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет ФБАД  
Кафедра будівельного виробництва та управління проектами  
Ступінь вищої освіти другий (магістерський)  
Спеціальність 192 Будівництво та цивільна інженерія  
(код і найменування)  
Освітня програма (спеціалізація) Промислове та цивільне будівництво  
(назва освітньої програми (спеціалізації))

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри БВУП, к.т.н, доц.  
О.М. Назаренко  
“ ” 20\_\_ року

**З А В Д А Н Н Я**

**НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)**

Напалков Сергій Михайлович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Збільшення захисту спеціальних споруд від зовнішніх впливів на основі технологій модифікованого бетону Increased protection of special structures from external influences based on modified concrete technologies

керівник проєкту (роботи) Кулік Михайло Валерійович, к.т.н., доцент,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “ ” 2023 року №\_\_

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 12 грудня 2023 року

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) нормативно-технічна документація, вихідні дані стосовно технологій модифікованого бетону для спеціальних споруд

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Сучасні уявлення про властивості корозійностійких бетонів для спеціальних споруд. 2. Теоретичні засади формування оптимальних структур модифікованих бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд. 3. Спрямоване регулювання якості бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Слайди презентації, графічний матеріал 8-10 аркушів А1 розруковані на А3 з титульним аркушем та зброшуровані

## 6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

| Розділ  | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                           |
|---|---|----------------|---------------------------|
|   |   | завдання видав | прийняв виконане завдання |
| Сучасні уявлення про властивості корозійностійких бетонів для спеціальних споруд  | Кулік М.В., доцент                        |                |                           |
| Теоретичні засади формування оптимальних структур модифікованих бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд | Кулік М.В., доцент                        |                |                           |
| Спрямоване регулювання якості бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд                                   | Кулік М.В., доцент                        |                |                           |
| Нормоконтролер  | Бобраков А.А., доцент                     |                |                           |

7. Дата видачі завдання “ 12 ” жовтня 2023 року.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломного проєкту (роботи)  | Строк виконання етапів проєкту ( роботи ) | Примітка |
|-------|---|---|----------|
| 1     | Постановка завдань по роботі  | 1 тиждень                                 | Завдання |
| 2     | Сучасні уявлення про властивості корозійностійких бетонів для спеціальних споруд  | 2–5 тижні                                 | Розділ 1 |
| 3     | Теоретичні засади формування оптимальних структур модифікованих бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд | 6–8 тижні                                 | Розділ 2 |
| 4     | Спрямоване регулювання якості бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд.                                  | 9-12 тиждень                              | Розділ 3 |
| 9     | Оформлення графічної частини  | 13 тиждень                                |          |
| 10    | Нормоконтроль та рецензування   | 14 тиждень                                |          |
| 11    | Захист роботи.  | 15 тиждень                                |          |

Студент(ка)

\_\_\_\_\_ Напалков С.М.  
( підпис ) (прізвище та ініціали)

Керівник проєкту (роботи)

\_\_\_\_\_ Кулік М.В.  
( підпис ) (прізвище та ініціали)

## РЕФЕРАТ

Аналіз існуючих способів модифікації бетонної суміші при виготовленні труб показав, що найбільш ефективним є імпульсний принцип віброуцільнення, що забезпечує фізичне модифікування бетонної суміші за рахунок віджиму надлишкової води замішування.

Метою роботи є теоретичне та експериментальне обґрунтування технології виробництва модифікованих технологічних і довговічних цементних бетонів із застосуванням віброімпульсного способу ущільнення шляхом встановлення закономірностей формування цементної матриці та контактної зони.

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення в роботі таких основних задач:

- сформулювати теоретичні положення технології виробництва модифікованих корозійностійких цементних бетонів з використанням віброударноімпульсного ущільнення бетонної суміші;
- дослідити основні закономірності структуроутворення фізико-хімічно модифікованого бетону;
- дослідити міцнісні властивості модифікованого бетону під дією сти-скаючих і розтягуючих напружень при короткочасних і тривалих наванта-женнях.

Об'єктом дослідження є дослідження властивостей корозійностійких бетонів для використання у спорудах з агресивним середовищем.

Предметом дослідження є теоретичні основи формування оптимальних структур бетонів підвищеної довговічності для споруд, що використовуються у агресивних середовищах.

Корозійний вплив може викликати вуглекислота, що міститься в стічних водах, яка прискорює розчинення цементного каменю. При дії вуглекислоти карбонати і гідроксид кальцію переходять в добре розчинний бікарбонат кальцію. При впливі м'яких вод відбувається вилуговування кальцію з цементного каменю, розм'якшення і зниження міцності бетону.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ВСТУП .....   | 6  |
| РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ВЛАСТИВОСТІ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ БЕТОНІВ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД .....  | 9  |
| 1.1 Умови експлуатації та вимоги, що висуваються до бетонів труб спеціальних споруд .....   | 9  |
| 1.2 Взаємозв'язок складу, структури і властивостей довговічних бетонів .....  | 19 |
| 1.3 Існуючі способи фізико-хімічної модифікації бетонних сумішей, призначених для виробництва труб спеціальних споруд і водовідведення підвищеної довговічності ..... | 21 |
| 2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ФОРМУВАННЯ ОПТИМАЛЬНИХ СТРУКТУР МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД .....                                      | 39 |
| 2.1 Методологічні засади отримання модифікованих бетонів підвищеної довговічності .....   | 39 |
| 2.2 Передбачувані процеси структуроутворення в комплексно-модифікованому бетоні для спеціальних споруд .....  | 43 |
| 3. СПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ ЯКОСТІ БЕТОНІВ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД .....  | 59 |
| 3.1 Визначення оптимальних концентраційних співвідношень у системі «цементн - карбоксилатний олігомер - мікрокремнезем» .....   | 59 |
| 3.2 Вивчення комплексної фізико-хімічної модифікації бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд .....  | 65 |
| 3.3 Міцність гіперущільнених бетонів .....  | 71 |
| ВИСНОВКИ .....  | 79 |
| Список використаних джерел .....  | 80 |

## ВСТУП

Будівництво гідротехнічних споруд спеціального призначення, до яких відносяться каналізаційні колектори, в основному ведеться в сильно мінералізованих ґрунтах і ґрунтових водах, тому для успішної експлуатації підземних споруд важливе значення має забезпечення корозійної стійкості бетону підземних конструкцій саме для цих спеціальних споруд.

У сучасних економічних умовах вимога отримання корозійностійкого бетону диктує необхідність використання звичайних портландцементів, так як застосування сульфатостійких цементів або неможливо, або економічно не вигідно. У цих умовах одним з прогресивних способів поліпшення структурних характеристик бетону є введення економічних комплексних добавок, які надають бетонній суміші і бетону ряд важливих властивостей - пластичність, щільність, водонепроникність, корозійну стійкість. Однак для багатьох з відомих хімічних речовин характерні певні недоліки, які стримують їх застосування в будівельній практиці і, зокрема, для підвищення корозійної стійкості бетону.

**Актуальність теми роботи.** З усіх видів неметалічних труб найекономічнішими є бетони, що відрізняються від асбоцементних екологічною чистотою, а в порівнянні з залізобетонними довговічністю як за рахунок відсутності схильної до корозії арматури, так і за рахунок більш щільної упаковки структурних одиниць бетонної суміші при ущільненні.

Обмежена кількість виготовлених і застосовуваних бетонних труб пояснюється тим, що опір бетону розтягуючим напруженням незначний і становить лише 5...10 % від міцності бетону при стиску.

Аналіз існуючих способів модифікації бетонної суміші при виготовленні труб показав, що найбільш ефективним є імпульсний принцип віброущільнення, що забезпечує фізичне модифікування бетонної суміші за рахунок віджиму надлишкової води замішування.

**Метою роботи** є теоретичне та експериментальне обґрунтування технології виробництва модифікованих технологічних і довговічних

цементних бетонів із застосуванням віброімпульсного способу ущільнення шляхом встановлення закономірностей формування цементної матриці та контактної зони.

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення в роботі таких **основних задач:**

- сформулювати теоретичні положення технології виробництва модифікованих корозійностійких цементних бетонів з використанням віброударноімпульсного ущільнення бетонної суміші;

- дослідити основні закономірності структуроутворення фізико-хімічно модифікованого бетону;

- дослідити міцнісні властивості модифікованого бетону під дією сти-скаючих і розтягуючих напружень при короткочасних і тривалих наванта-женнях.

**Об'єктом дослідження** є дослідження властивостей корозійностійких бетонів для використання у спорудах з агресивним середовищем.

**Предметом дослідження** є теоретичні основи формування оптимальних структур бетонів підвищеної довговічності для споруд, що використовуються у агресивних середовищах.

**Методологія дослідження:** оцінка літературних джерел, фізичних показників та їхній аналіз.

**Новизна роботи** корозійний вплив може викликати вуглекислота, що міститься в стіч-них водах, яка прискорює розчинення цементного каменю. При дії вуглекислоти карбонати і гідроксид кальцію переходять в добре розчинний бікарбонат кальцію. При впливі м'яких вод відбувається вилуговування кальцію з цементного каменю, розм'якшення і зниження міцності бетону. Процес розчинення цементного каменю в бетоні протікає порівняно повільно. Орієнтовна швидкість процесу становить 5...10 мм за 30...50 років. Для багатьох конструкцій така швидкість корозії не представляє небезпеки, але для спеціальних споруд, особливо якщо проектований термін експлуатації повинен бути необмежено великим, зазначений вид корозії необхідно враховувати.

Встановлено, що найбільша міцність бетону забезпечується при  $(В/Ц)_{\text{ост}}$ , близькому до нормальної густоти цементного тіста і використанні складів бетонної суміші з витратою цементу, що на 10...12 % перевищує мінімальну витрату в'язучого, що забезпечує оптимальні умови деформування, гіперущільнення і модифікації суміші.

Запропонований комплексний спосіб гіперущільнення і модифікації бетонної суміші дозволяє збільшити міцність бетону в 2...2,2 рази у порівнянні з міцністю віброущільненого бетону з однаковим початковим значенням В/Ц, що повинно збільшити експлуатаційні характеристики бетонів для бетонів, у спорудах що використовуються у агресивних середовищах.



## РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ВЛАСТИВОСТІ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ БЕТОНІВ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД

### 1.1 Умови експлуатації та вимоги, що висуваються до бетонів труб спеціальних споруд

Бетон експлуатованих спеціальних споруд піддається впливам різних агресивних середовищ. У найбільш складних експлуатаційних умовах знаходиться бетон у зоні змінного рівня стоків. Тут поверхня бетонних елементів періодично зволожується і висушується, на ній поселяються колонії мікроорганізмів. Їх комплексний біологічний і водний вплив на бетон найчастіше призводить до швидкого руйнування елементів колекторів [1...4].

Проблема забезпечення корозійної стійкості колекторів стічних вод є однією з найбільш складних. У великих містах щорічно відбуваються аварії, викликані обваленням залізобетонних каналізаційних труб.

Ступінь агресивного впливу середовища колекторів на бетонні та залізобетонні конструкції може змінюватися від слабкого до сильного. У лотковій частині бетонні конструкції колекторів піддаються впливу стічних вод і стиранню від дії опадів, особливо зливової і поєднаної (зливової та господарсько-побутової) каналізації. У верхній частині - в підсклепінному просторі - бетон конструкцій самопливних колекторів піддається впливу агресивного газового середовища [5...8].

Господарсько-побутові рідкі стоки розрізняються вмістом розчинених речовин, з яких найбільш значущі: хлориди, сульфати, розчинена вуглекислота, органічні речовини. Рідкі стоки містять в собі складний комплекс мікроорганізмів, у тому числі бактерії, спори грибів, водорості та інші [9, 10]. Результати обстеження багатьох загальноміських колекторів стічних вод показують, що господарсько-побутові стоки є слабоагресивними або неагресивними по відношенню до бетонів марок по водонепроникності W8 і вище [11]. Суттєвого пошкодження бетону господарсько-побутовими

стоками після різних термінів експлуатації колекторів в зоні нижче середнього рівня води не спостерігається. В окремих випадках на поверхні бетону утворюється міцний інкрустуючий шар опадів складного органіно-мінерального складу, що захищає бетон від пошкодження.

Корозійний вплив може викликати вуглекислота, що міститься в стічних водах, яка прискорює розчинення цементного каменю. При дії вуглекислоти карбонати і гідроксид кальцію переходять в добре розчинний бікарбонат кальцію. При впливі м'яких вод відбувається вилуговування кальцію з цементного каменю, розм'якшення і зниження міцності бетону. Процес розчинення цементного каменю в бетоні протікає порівняно повільно. Орієнтовна швидкість процесу становить 5...10 мм за 30...50 років. Для багатьох конструкцій така швидкість корозії не представляє небезпеки, але для спеціальних споруд, особливо якщо проєктований термін експлуатації повинен бути необмежено великим, зазначений вид корозії необхідно враховувати.

Газове середовище колектора формується під впливом стічних вод і мікробіологічних процесів, що розвиваються в об'ємі стічних вод і слизової біоплівки, що утворюється на поверхні залізобетонних конструкцій. За даними високоточних вимірювань, газове середовище, крім сірководню, містить оксиди вуглецю, азоту, сірки, меркаптани та інші гази [11].

Відповідно до сучасних уявлень про корозійні процеси в бетоні, в агресивних газових середовищах колекторів стічних вод основним негативним фактором є утворення сірчаної кислоти, що продукується аеробними тіоновими бактеріями, які використовують в своєму життєвому циклі сірководень. У свою чергу, сірководень виробляють анаеробні бактерії, що містяться в стічних водах, в слизовій біоплівці на поверхні бетону і в осаді. Сірководень утворюється в умовах обмеженого вмісту кисню. Такі умови створюються в певних шарах біоплівки, в осаді, а також в напірних ділянках колекторів, де вміст кисню через його споживання в біологічних процесах істотно знижений. Численні обстеження колекторів стічних вод

показують, що найбільше виділення сірко-водню спостерігається в місцях, де стічні води з напірних трубопроводів виливаються в самопливні ділянки, а також в перепадних шахтах. Виділенню сірководню сприяє нагромадження осаду в колекторі. Іншими причинами інтенсивного виділення сірководню зі стічних вод є підключення стоків, що мають підвищену температуру і знижене значення рН, а також стоків, забруднених відходами підприємств харчової промисловості [12].

Дослідженнями вітчизняних і зарубіжних вчених встановлено, що корозія бетону в газовому середовищі колекторів стічних вод розвивається внаслідок впливу сірчаної кислоти, що продукується аеробними тіоновими бактеріями [13]. Передбачається, що й інші кислі гази - оксиди вуглецю, сірки, азоту - повинні впливати на корозійний стан бетону. При хімічному аналізі продуктів корозії бетону в газовому середовищі колекторів визначають вміст сульфатів і сульфідів, які мають обмежену розчинність і в значній мірі залишаються в зруйнованому бетоні. При малій розчинності вимивання їх з бетону конденсатом відбувається порівняно повільно. У виявленому кількості сульфатів можна виділити частку, що утворилася при впливі на бетон оксидів сірки. Нітрати і нітрити, які утворюються в бетоні при впливі оксидів азоту, є добре розчинними речовинами і легко вимиваються з бетону. Тому істотної кількості нітратів і нітритів кальцію в бетоні хімічним аналізом не виявляється [14...17].

Спостереження за станом бетону в газовому середовищі колекторів показують, що процес корозії нових конструкцій з бетону проходить у дві стадії [8]. Протягом року спостережень на поверхні бетону були відсутні сліди пошкоджень. У цей період відбувається нейтралізація лужних сполук цементної матриці діоксидом вуглецю й іншими кислими газами. Потім з нейтралізацією зовнішнього шару виникають умови для поселення і розвитку тіонових бактерій. Починається руйнація бетону. Зовнішній нейтралізований і зруйнований шар стає носієм бактерій [18...22].

Дослідження, виконані Г.Я. Дроздом, показали, що в зовнішньому шарі

міститься до 99 % всіх прониклих у бетон бактерій [9]. Показано, що стійкість підвищується зі зменшенням проникності (розміру пор) бетону. В пори діаметром менше  $3 \cdot 10^{-5}$  м проникання бактерій, розміри яких становлять  $0,5 \dots 20 \cdot 10^{-6}$  м, ускладнено. Розмір тіобацил становить близько  $1 \cdot 10^{-6}$  м. При цьому встановлено, що по мірі віддалення від поверхні бетону кількість аеробних бактерій зменшується сильніше, ніж кількість анаеробних. Зі зменшенням водоцементного відношення глибина проникнення мікроорганізмів в тіло бетону зменшується [9].

Утворення сірчаної кислоти під дією сірководневих бактерій оптимально протікає при температурі від 30 до 37° С, але вже при температурі 18° С може утворюватися 6 % сірчана кислота.

Утворення сірководню і летких органічних сполук сірки при мікробіологічному розкладанні білку не встановлено. Однак подача кисню в каналізаційні канали сильно знижує концентрацію летких сполук сірки. Мабуть, достатня кількість кисню викликає спонтанне окислення; наявної кількості летючих сполук сірки стає недостатньо для тіобацил, і їх популяція знижується. Низький вміст кисню в стічних водах і низький уклін каналу викликає відкладення шламу і процес десульфуризації, що викликає утворення сірководню. Таким чином, навіть в розбавлених стоках від будинків можуть утворюватися сульфіді. Зі збільшенням забруднення стоків органічними речовинами виділення сульфідів збільшується [23...27].

Хімічне перетворення сполук сірки в стічних водах у великих кількостях в основному відбувається в анаеробному середовищі. Виявлено прямий зв'язок між вмістом летких сполук сірки і ступенем корозії. Вміст сульфідів у воді менше пов'язаний зі швидкістю корозії. У всіх випадках рН конденсату на поверхні конструкцій є показником корозійної небезпеки. У всіх досліджених випадках зі збільшенням кількості сульфатів значно підвищувався вміст сульфідів [28, 29]. В осінньо-зимовий період року при температурі води 8° С небезпека корозії в колекторі знижується. Крім того, холодні стічні води містять більше кисню. У літню пору не виключена

температура води понад 20° С. При русі повітря над поверхнею стічної води в самопливному колекторі відбувається обмін газами внаслідок турбулентності, тому в звичайних умовах вміст кисню в стоках становить 2...3 мг/л. При додатковому поглинанні кисню осадом кількість кисню може бути <1 мг/л, можливе відновне середовище, що сприяє утворенню сульфідів [30...33].

Лабораторними дослідженнями, виконаними німецькими вченими, встановлено малий вплив на швидкість корозії бетону і великий на швидкість корозії заповнювачів у сірчаній кислоті виду цементу [14]. Втрата маси при рН = 3 і 5 була порівняно мала, тоді як при рН=1 вона була значною. З огляду на складність ремонту колекторів, які перебувають в експлуатації, і їх високу вартість, доцільно основною характеристикою матеріалів, що застосовуються для антикорозійної захисту, вважати здатність надавати тривалу захисну дію на будівельні конструкції. При влаштуванні ізолюючого покриття повинні бути використані матеріали біостійкі, стійкі в середовищі сірководню і сірчаної кислоти, що мають низьку дифузійну проникність для сірчаної кислоти.

Як показали натурні спостереження [34...37], при розкритті мікротріщин бетону від розклинюючої дії води відбувається інтенсивний розвиток біофлори. Найбільша інтенсивність мікрофлори спостерігається в гирлах мікротріщин. На зовнішній висохлій бетонній поверхні в тріщинах зберігаються вологе середовище і особливі умови біологічного розвитку різних організмів. Комплексний вплив біологічних і гігromетричних чинників призводить до інтенсивного руйнування бетону. Сітка тріщин в певних умовах зростає безперервно, досягаючи іноді швидкості 10...20 см/добу. Характерно, що розвиток тріщиноутворення відбувається не тільки по поверхні, але і в глибину. Розтріскування захисного шару бетону товщиною 3...5 см може відбуватися в місячний термін. Далі починає розвиватися корозія бетону, що посилює процес його руйнування.

Викладене веде до висновку, що бетон для спеціальних споруд повинен

володіти необхідною біологічною стійкістю структури. Певна біоводостійкість бетону повинна бути забезпечена в зоні поперемінного зволоження і висихання. При цьому повинні дотримуватися як мінімум дві умови: поверхнева тріщиностійкість і біологічний опір матеріалу. Ідеальним було б визнати абсолютно тріщиностійкий бетон з бактерицидно-активною поверхнею до водної біофлори. У цьому випадку суцільність бетону повинна зберігатися заданий експлуатаційний термін, а на внутрішній поверхні спеціальних споруд у цей період повинна бути відсутньою біофлора.

Слід зазначити, що рішення цієї проблеми, складної для звичайних бетонів, значно ускладнюється при використанні рухливих бетонних сумішей, які застосовуються для виготовлення трубчастих виробів за традиційною технологією. Збільшена витрата води замішування зазвичай призводить до розвитку капілярної пористості, а, отже, можливості розвитку біокорозії і утворення тріщин. Біоводостійкості бетону практично не приділялося уваги в технічній літературі. Тому рішення такої проблеми є важливим завданням для сучасного будівництва.

Для забезпечення рухливості бетонної суміші добавка повинна мати властивості, близькі до сучасних суперпластифікаторів. З іншого боку, добавка повинна модифікувати структуру бетону у бік підвищення його щільності і особливо бактерицидності до мікрофлори.

Можливість застосування полімерних композицій для захисту бетону спеціальних споруд від ґрунтових вод визначається гнучкістю технологічної схеми, здатністю забезпечувати проектні експлуатаційні властивості з довговічністю. Важливою властивістю при цьому вважається водорозчинність синтетичних смол, що забезпечує адгезію у вологих умовах і дозволяє застосовувати воду в якості замішувача.

Висока вартість деяких полімерних матеріалів стримує їх широке застосування з метою підвищення експлуатаційних характеристик бетону споруд спеціального призначення. Застосування традиційних полімерних композицій, використовуваних при ремонті бетонних конструкцій, які

безпосередньо не контактують з ґрунтовими водами, не завжди можливо в особливих умовах відновлення елементів, що піддаються обводненню. Складність полягає в зміні властивостей ремонтних сумішей при їх нагнітанні в порожнечі, щілини і тріщини внаслідок масо- і теплообміну з заобіділочним простором. Таким чином, необхідний пошук нових способів підвищення експлуатаційних характеристик бетону труб спеціальних споруд.

Причини утворення деформацій в бетонних елементах спеціальних споруд можуть полягати в наявності поверхонь ослаблення, що викликається фільтраційною нестійкістю матеріалу конструкцій [38]. Виникаючі деформації зазвичай пов'язані з обводненими ділянками, тому усунення обводнення створює передумови для підвищення довговічності бетону. Однак протифільтраційне зміцнення ґрунтів, в яких розташовуються елементи колекторів, не знайшло широкого поширення через високу вартість робіт, складності визначення зон ослаблення і недосконалу технологію. Недосконалість технології полягає також в неможливості використання для таких робіт звичайних цементних розчинів, оскільки останні не мають високий ступінь протифільтраційного захисту. Тому установка водонепроникних екранів розглядається як одна із складових частин комплексу робіт по збільшенню терміну служби бетонних спеціальних споруд, заглиблених у водонасичені ґрунти.

Як правило, каналізаційні колектори представляють собою складну технічну систему, елементи якої виконують задану функцію з певним запасом корозійної стійкості. При цьому не тільки окремі елементи об'єкта характеризуються різною довговічністю, але і їх складові деталі. З цих причин експлуатаційна надійність різних елементів колекторів також відрізняється, і їх відмова відбувається за правилом слабкої ланки.

Для прийняття обґрунтованих інженерних рішень щодо збереження довго-вічності бетонних спеціальних споруд найбільш важливою і в той же час найбільш складною є задача визначення слабких ланок структури об'єкта, встановлення їх взаємовпливу з різними рівнями структури і виявлення

причинно-наслідкових зв'язків з різними видами пошкодження конструкцій. Складність вирішення цього завдання пояснюється різноманіттям видів негативних впливів, умов експлуатації об'єкта, а також різноманітністю конструктивних рішень самих споруд.

У зв'язку з цим очевидно, що слід розглядати бетонний каналізаційний колектор як єдину систему, що включає в себе взаємопов'язані конструктивні елементи. При цьому виявлення причинно-наслідкових зв'язків між впливами експлуатаційного середовища та видами руйнувань розглядаються на трьох рівнях: перший - окремий елемент; другий - окрема конструкція, тобто сукупність окремих елементів, здатних до єдиного сприйняття функціонального навантаження; третій - функціональний об'єкт, сукупність конструктивних елементів, об'єднаних в єдину структуру, визначальну форму і функціональне призначення всієї споруди [39].

Просторові відношення елементів виділених рівнів системи виначають структуру об'єкта. Довговічність споруди спеціального призначення багато в чому визначається цілісністю її структури, яка зберігається і функціонує до певного рівня впливу різних факторів зовнішнього середовища, що не перевищує деякого критичного значення. При перевищенні цього рівня відбувається адаптація структури споруди до нових умов зовнішнього середовища. При цьому первісна цілісна, жорстка структура за рахунок перерозподілу виникаючого напруження в елементах споруди переходить за правилом слабкої ланки в нову дискретну структуру. Для споруд, основними структурними елементами яких є бетонні та залізобетонні конструкції, процес такої трансформації пов'язаний з порушенням суцільності (монолітності) бетону. У всіх випадках трансформація структури споруди є першопричиною або наслідком змін, що відбуваються в різних її рівнях [40].

В результаті аналізу причинно-наслідкових зв'язків змін структури споруд спеціального призначення встановлена можливість виділення трьох основних груп факторів, що роблять негативний вплив на стійкість структури споруди і знижують його довговічність. Сюди відносяться деструкція



основних конструкційних матеріалів, екстремальні впливи на конструкції споруди, а також експлуатаційні порушення. У реальних умовах ці чинники знаходяться в складній взаємодії, що характеризується випадковістю і невизначеністю. При цьому взаємодія одних факторів може призвести до різкого загострення впливу інших факторів.

При дії факторів першої групи процес трансформації структури бетону каналізаційної споруди і втрати її працездатності проходить від першого рівня структури до третього. При цьому первинні зміни структури бетону споруди пов'язані зі зміною фізичних властивостей бетону і обумовлені корозійні процесами, що відбуваються в матеріалі при різних видах фізичних, хімічних і біологічних впливів [41].

Зміни, що відбуваються на першому рівні і пов'язані з деструкцією конструкційного матеріалу, призводять до виникнення неприпустимих напружень в конструкціях споруди (другий рівень), а потім до порушення цілісності структури всієї споруди (третьій рівень) за рахунок появи тріщин і руйнування окремих елементів або втрати системоутворюючих зв'язків між окремими елементами і конструкціями з виключенням їх із загальної структури споруди. Такий процес пошкодження бетону і залізобетону носить, як правило, тривалий характер і може бути зупинений проведенням заходів з консервації матеріалу від руйнівних чинників, наприклад, установкою захисних екранів.

Інший вид трансформації цілісної структури споруди спеціального призначення у дискретну визначається другою групою факторів - екстремальними впливами на конструкції споруди. Цей процес характеризується зміною умов середовища і може бути викликаний фізичними явищами - осіданням ґрунту, підвищенням рівня ґрунтових вод. У цьому випадку пошкодження і деформації з'являються на другому рівні структури споруди - в конструкціях і елементах жорсткості - і одночасно призводять до втрати суцільності бетону (перший рівень) і цілісності структури всієї споруди (третьій рівень).

Як показують результати обстежень спеціальних споруд [43], в більшості випадків (близько 70 %) виявлені конструкції з порушеною суцільністю бетону у вигляді тріщин різного типу. У залізобетонних елементах таких споруд кількість конструкцій з порушеною суцільністю ще більше, тут практично відсутні елементи, в яких не було б тріщин. Слід також зазначити, що косметичне закладення тріщин в конструкціях споруд, що експлуатуються у вологому середовищі, не відновлює суцільності бетону, тому з часом спостерігається накопичення і розвиток пошкоджень [44].

У результаті систематизації та статистичного аналізу визначено п'ять основних видів порушення цілісності бетону труб спеціальних споруд: одиночні і розгалужені тріщини; розвинені пересічні тріщини; численні розвинені сітчасті тріщини; руйнування і викришування бетону; оголення арматури з руйнуванням бетону.

Як впливає з проведеного аналізу, довговічність каналізаційних споруд залежить від ряду факторів, характер яких обумовлений звичайним або передчасним зносом, а також зниженням несучої здатності елементів споруди, пов'язаних з порушеннями умов експлуатації та проявами екстремальних впливів. У результаті дії і взаємовпливу цих факторів відбувається адаптація споруди до нових умов за рахунок трансформації цілісної жорсткої структури в дискретну, менш жорстку. Така трансформація може відбуватися за рахунок руйнування загальних системоутворюючих зв'язків і елементів або ж внаслідок порушення цілісності основних конструкційних матеріалів.

Деформації елементів спеціальних споруд, що призводять до порушення їх стійкості, викликаються наступними причинами [5, 45]: гідростатичним тиском води, створюваним внаслідок низького коефіцієнта фільтрації ґрунтів; підвищеною кількістю атмосферних опадів і витоками побутових і технічних стоків, що викликають підйом рівня підземних вод; незадовільним станом дренажної системи; незначним зчепленням по контактах між шарами ґрунту, що взаємопов'язано з виносом піщаних і

пилуватих частинок (суфозія); тривалим застоєм води, здатної інфільтруватись; збільшенням динамічних навантажень при проходженні транспортних засобів і роботі механізмів над каналізаційними колекторами; наявністю ослаблених ділянок у споруді.

Основним заходом щодо забезпечення стійкості каналізаційних споруд є дренаж, в результаті якого досягається усунення або обмеження фільтраційних деформацій, знижуються вологість ґрунту і градієнти напору ґрунтових вод. Найбільш часто для усунення деформацій споруд застосовуються підземний і поверхневий дренаж [5, 46].

## **1.2 Взаємозв'язок складу, структури і властивостей довговічних бетонів**

Проектування складів модифікованого бетону здійснювалося методом математичного планування експерименту [5, 47] і методом абсолютні об'ємів з додатковими перевірками стійкості бетону [48].

Оптимальні склади бетону для труб спеціальних споруд повинні відповідати таким умовам (таблиця 1.1):

- щільна упаковка, що сприяє зниженню капілярної пористості;
- співвідношення компонентів, що дозволяє отримати стійку однорідну структуру цементної матриці бетону;
- використання в'язучого з максимальною ефективністю;
- забезпечення заданих характеристик по міцності і стійкості бетону.

У технології бетону спеціального призначення часто доводиться вирішувати часткову компромісну задачу. З одного боку, для отримання бетону

Таблиця 1.1 - Склади модифікованого бетону для труб спеціальних споруд

| №№<br>складі<br>в | Витрата матеріалів на 1 м <sup>3</sup> , кг |     |      |     | Характеристики бетонної суміші і бетону |                       |
|-------------------|---|-----|------|-----|---|-----------------------|
|                   | Ц   | П   | Щ    | В   | середня щільність, кг/м <sup>3</sup>    | R <sub>28</sub> , МПа |
| 1                 | 478   | 622 | 1157 | 163 | 2452                                    | 78,1                  |
| 2                 | 462   | 634 | 1177 | 157 | 2466                                    | 78,8                  |
| 3                 | 453   | 642 | 1191 | 154 | 2473                                    | 69,3                  |
| 4                 | 445   | 649 | 1205 | 151 | 2480                                    | 67,9                  |
| 5                 | 432   | 639 | 1190 | 147 | 2408                                    | 67,8                  |
| 6                 | 415   | 651 | 1214 | 141 | 2421                                    | 68,0                  |
| 7                 | 409   | 663 | 1238 | 139 | 2449                                    | 68,9                  |
| 8                 | 400   | 675 | 1262 | 136 | 2473                                    | 62,4                  |

високої міцності необхідна мінімальна величина водоцементного відношення, з іншого боку, щоб мати можливість укласти бетонну суміш, необхідно отримати суміш рухливу, тобто збільшити водоцементне відношення.

Великий вплив на ці властивості чинить співвідношення дрібного і крупного заповнювачів. Дійсно, найбільш міцний бетон можна отримати, якщо в просторі між крупним заповнювачем розміщувався б дрібний заповнювач, а зерна в'язучого займали б пустоти між дрібним заповнювачем. У цьому випадку при мінімальній витраті в'язучої речовини можна було б отримати бетон максимальної міцності і високої стійкості.

Таким чином, технологічні основи отримання бетону пов'язані з вибором певного співвідношення компонентів, при якому повинні бути задоволені вимоги, що пред'являються до бетонної суміші як до проміжного продукту - напівфабрикату, а також вимоги, що пред'являються до властивостей кінцевого продукту - бетону.

Конструкції спеціальних споруд повинні характеризуватися не тільки механічною міцністю, але і стійкістю під руйнівним впливом різноманітних фізичних і хімічних чинників. У таких випадках Ю.М. Баженов і Ф.М. Іванов [50] пропонують спільний розгляд багатофакторних моделей, що перетворюються в двохфакторну, що виражають залежність властивостей бетонних сумішей і бетонів від структурних характеристик: міцності бетону  $R_b = f(C, V/C_{\text{іст}})$ ; середньої щільності  $\rho = f(C, V/C_{\text{іст}})$ ; стійкості  $K_c = f(C, V/C_{\text{іст}})$ , де  $C$  - об'ємна концентрація цементного тіста.

### **1.3 Існуючі способи фізико-хімічної модифікації бетонних сумішей, призначених для виробництва труб спеціальних споруд і водовідведення підвищеної довговічності**

Отримання високоефективних будівельних конгломератів можливо шляхом модифікування структури цементного каменю і бетону. Отже, модифікування структури бетону в даному напрямку покликане поліпшити технологічні властивості матеріалу. Шляхом модифікування можлива зміна кінетики наростання фізичних властивостей і кінцевих значень міцності бетону.

В основі перетворення бетонної суміші, що представляє собою складну композицію мінерального в'язучого, крупного та дрібного заповнювачів і води, у зв'язно-дисперсному стані з утворенням міцного композиційного матеріалу - бетону спеціального призначення - лежать процеси взаємодії в'язучого з водою, в результаті яких у системі виникає гідратаційна структура тверднення.

Роль інших компонентів проявляється в процесах, що визначають властивості бетону, його структуру і абсолютні значення міцності, стійкості і довговічності. Відповідно, один з основних способів отримання бетону спеціального призначення для труб спеціальних споруд із заданою міцністю і, зокрема, біоводостійкістю і довговічністю, ґрунтується на оптимізації його

складу, тобто на раціональному виборі компонентів бетонної суміші і їх співвідношення. При цьому одним з основних завдань є отримання бетону спеціального призначення із заданими властивостями за мінімальних витрат найбільш дорогого і дефіцитного його компонента - в'язучого.

Цьому питанню присвячені численні дослідження, в результаті яких в даний час намітився основний шлях його вирішення, пов'язаний з використанням різних добавок - регуляторів структуроутворення. На створення наукових основ їх вибору та раціонального застосування спрямовані в останні роки зусилля багатьох авторів. Однак складність системи, велика різноманітність складів і необхідних властивостей бетонів, а також багато різновидів добавок зумовлюють труднощі у визначенні механізму їх дії. Досягнуті успіхи, головним чином, пов'язані з виявленням ефекту дії добавок на технічні властивості бетону без розкриття механізму їх взаємодії з компонентами бетонної суміші і бетону.

Початок систематичного вивчення ПАР і з'ясування механізму їх дії на цементні системи було покладено роботами академіка П.О. Ребіндера [51]. За механізмом дії добавки були поділені на гідрофобізуючі і гідрофілізуючі. У роботі [52] наведено класифікацію ПАР також за двома найважливішими фізико-хімічними ознаками - за хімічною - на іоногенні і неіоногенні, за колоїдно-структурною - на істинно розчинні і колоїдно розчинні у вигляді молекулярних або іонних міцел. Крім того, П.О. Ребіндер розділив ПАР за механізмом їх дії на чотири групи - змочувачі, диспергатори, стабілізатори, міцелоутворюючі речовини [52].

В.Б. Ратінов також зазначає [53], що при побудові класифікації добавок четвертого класу за механізмом їх дії на процеси гідратаційного тверднення мінеральних в'язучих можна всі органічні сполуки ділити на гідрофілізуючі і гідрофобізуючі.

Високомолекулярні ПАР складаються з великого числа повторюваних ланок, кожна з яких має полярні і неполярні групи. Клас ПАР визначається полярної групою. При цьому багато хто з них поліфункціональні, тобто

мають кілька різних полярних груп, поєднуючи властивості різних класів.

Фізико-хімічні критерії оцінки ефективності ПАР як пластифікаторів цементних систем ґрунтуються на їх поверхневій активності і адсорбційній здатності. Остання, в свою чергу, зумовлює ряд дій ПАР, що класифікуються [54] як елементарні акти - диспергування гетерогенних систем, утворення захисних і гідрофобізуючих плівок, стабілізація дисперсних систем.

Автор [55], аналізуючи дію модифікаторів цементних систем, прийшов до висновку, що до основних класифікаційними ознаками ПАР відносяться:

- вид і положення функціональних груп в молекулі, що обумовлюють взаємодію ПАР з гідроксидом кальцію на поверхні твердої фази;
- природа радикала і його будова, інформаційний стан макромолекул ланцюга, що характеризують суцільність плівки продуктів взаємодії в поверхневому шарі частинок цементу, що гідратуються, в свою чергу, залежить від товщини моношару підкладки;
- ступінь розчинності продуктів взаємодії олігомерів з рідкою фазою цементної системи.

Можливі й інші підходи до класифікації органічних добавок. Автори [56] такі добавки ділять на три групи за їх впливом на процеси структуроутворення.

До першої групи належать структуроутворювачі - полімери з великою молекулярною масою, що містять полярні функціональні групи в аліфатичному ланцюгу макромолекул. Сюди відносяться, наприклад, карбоксіловмісні полімери, поліаміди.

До другої групи належать пластифікатори, які в момент контакту цементних частинок з рідкою фазою прискорюють їх взаємодію, а в подальшому гальмують процес гідратації. До них відносяться, наприклад, поліелектроліти конденсаційного типу з полярними групами у ароматичного кільця в основному ланцюзі молекули - водорозчинний полімер (ВРП).

Третю групу складають пластифікатори, що прискорюють процеси гідратації цементу і не знижують початкову міцність цементного каменю

незалежно від їх концентрації. Це поліелектроліти конденсаційного типу з полярними групами у кільця і з третинним жирноароматичним азотом в основному ланцюзі макромолекули.

Наведена класифікація не охоплює всього різноманіття ПАР і не дозволяє, виходячи із загальних ознак, притаманних добавкам різної хімічної природи, визначити критерії ефективності застосування їх в якості пластифікаторів, хоча аналітичний підхід при вивченні окремих ПАР відкриває шлях до спрямованого синтезу.

Авторами [57] запропонована класифікація добавок органічних речовин за механізмом їх взаємодії з цементом і продуктами гідратації - які хімічно взаємодіють з мінералами цементу або цементного каменю, адсорбційно взаємодіють з твердою фазою, такі, що не взаємодіють і не адсорбуються. Така класифікація перегукується із загальною класифікацією добавок В.Б. Ратінова і Т.І. Розенберг [53].

Згідно [58], механізм дії гідрофобізуючих ПАР розглядається в аспекті взаємодії води з вуглеводневими радикалами і гідрофобних взаємодій самих молекул ПАР, адсорбованих на частинках цементу. Основним принципом гідрофобізації є блокада потенційного шару клінкерних мінералів (запобігання злипанню зерен, збільшення рухливості). Роль таких ПАР, в основному, полягає в утворенні нерозчинних плівок, що покривають найтоншими оболонками поверхню пор і капілярів дисперсних систем.

Г.І. Тарнаруцький [59] пропонує розглядати гідрофобну взаємодію води з вуглеводневими радикалами адсорбованої на частинках цементу гідрофобізуючої ПАР як фактор, що обумовлює прискорення висолу розчинених у воді іонів або молекул гідратних новоутворень, що призводить до збільшення кількості зародків і формуванню дрібнодисперсної структури. Для гідрофобізуючих ПАР, що мають явно виражену діфільність, фізична адсорбція є тільки першою стадією, за якою слідує основна для них хемосорбція і навіть хімічна реакція в об'ємі. Для добавок цієї групи характерне залучення вуглеводневою частиною молекул неполярних повітряних бульбашок і їх



розпорошення.

На думку деяких авторів [60, 61], гідрофілізуючі добавки адсорбуються на поверхні твердої фази в бетонній суміші і, утримуючи досить товсті шари води, забезпечують гідродинамічне змащування. Йдеться про фізичну адсорбцію. І.Д. Запорожець [62] пропонує дещо інше пояснення ефекту пластифікації і вважає, що головний механізм пластифікуючої дії гідрофобних і гідрофільних добавок однаковий, а добавки слід ділити на дефлокулюючі і милоподібні.

Серед гідрофілізуючих добавок найбільш популярними були аніонактивні ПАР. Спектр добавок цього класу, які використовуються в технології бетону як пластифікатори, дуже широкий. Він охоплює синтетичні аніонактивні речовини, одержувані конденсацією з формальдегідом нафталін- або меламінсульфокислоти з різним ступенем поліконденсації, лігносульфонати лужних, лужноземельних металів і амонію, модифіковані лігносульфонати, гідрокарбонові кислоти і їх солі, солі багатоосновних кислот, вуглеводи і їх похідні, фенольні і деякі водорозчинні смоли [63]. З цього різноманіття пластифікаторів можна виділити найбільш ефективні за пластифікуючою дією на цементні системи - суперпластифікатори. Узагальнюючий огляд робіт по застосуванню суперпластифікаторів в світовій практиці будівництва наведено в роботі [64].

Розроблені суперпластифікатори на основі сульфованих нафталінформальдегідних сполук, як правило, містять суміш мономерів, олігомерів і полімерів. Дослідженнями авторів [65] встановлено, що зменшення вмісту низькомолекулярних олігомерів і збільшення полімерних фракцій підвищує ефективність пластифікуючої дії суперпластифікаторів у бетонах. Наприклад, Ф.Л. Глекель проведені дослідження ряду високомолекулярних ПАР, що відрізняються молекулярною масою, будовою і складом [56]. Високомолекулярні ПАР групувалися за будовою: за активними функціональними групами - гідроксильні (-ОН), карбоксильні або карбоксилатні (-COOH, -COOR), амідні (CONH<sub>2</sub>), що відрізняються

молекулярною масою ( $10^4$ ,  $10^5$  і більше  $10^5$ ). Полімери з молекулярною масою понад  $10^5$  відносяться не до пластифікаторів, а до структуроутворювачів.

Широко відомі технічні лігносульфонати мають середню молекулярну масу в межах 20...30 тис. при молекулярно-масовому розподілі від  $10^2$  до  $10^5$  [66, 67]. Ефект їх пластифікуючої дії на цементні системи залежить від співвідношення фракцій різної молекулярної маси.

Автори [68], аналізуючи результати досліджень, роблять висновок, що за величиною і характером адсорбції пластифікуючі добавки, зокрема, лігносульфонати і суперпластифікатори нафталін- і меламінформальдегідного типу, різко відрізняються один від одного. Якщо пластифікатори значно знижують поверхневий натяг на межі рідина-повітря і тому має місце побічний ефект - помірне повітровтягнення, то суперпластифікатори майже не змінюють значення цього показника, але сильно знижують рівень міжфазної енергії на межі тверда фаза-рідина. Тому вони практично не залучають повітря і володіють задовільними дезагрегуючими властивостями, що призводять до збільшення діючої поверхні цементу, тим самим підвищуючи ступінь його гідратації, компенсуючи сповільнюючу дію самих суперпластифікаторів на процесі гідратації цементних систем [69].

Повітровтягуюча здатність водних розчинів лігносульфонатів істотно залежить від їх молекулярної маси, як зазначено авторами [70]. Лігносульфонати з молекулярною масою більше  $15 \times 10^3$  не призводять до зниження поверхневого натягу на межі вода-повітря і практично не залучають повітря. Низькомолекулярні фракції лігносульфонатів (менш  $10^3$ ) значно знижують поверхневий натяг.

В роботах [71, 72] наводяться суперечливі дані про вплив молекулярної маси лігносульфонатів на пластифікуючу дію їх у цементних системах. Ймовірно, неузгоджені результати досліджень пов'язані із залежністю поверхневого натягу водних розчинів ЛСТ не тільки від величини молекулярної маси, але і від валентності катіона підстави: при заміщенні

багатовалентного катіона одновалентним величина поверхневого натягу зростає [73].

Досліджуючи високомолекулярні ПАР, автори [74] роблять висновок, що склад і будова добавок визначають характер взаємодії з алюмінатною і силікатною складовими цементу. Здатністю до переважної локалізації на поверхні алюмінатної складової мають добавки, які не реагують з  $\text{Ca}^{2+}$ , але містять функціональні групи, що дають комплекси з  $\text{Al}^{3+}$ , а також нерозчинні продукти взаємодії поліелектролітів з  $\text{Ca}^{2+}$ , якщо в їх складі залишаються вільні полярні активні групи, що закріплюються на гідроксильованій поверхні гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів кальцію.

Утворення гідросульфоалюмінатів при пересиченнях по вапну швидко згасає внаслідок екранізації поверхні гідратними плівками. Утворені коагуляційні структури мало зміцнюються на перших етапах гідратації.

Висока адсорбційна здатність полімерів, що містять амідні групи, по відношенню до продуктів гідратації портландцементного клінкеру і особливо до гідроалюмінатів кальцію обумовлює швидке утворення пухких вологоємких коагуляційних структур у цементних суспензіях з цими добавками, що служить причиною лавинного зростання початкової міцності цементних паст з амідвміщуючими добавками, незважаючи на різке гальмування процесу гідратації і утворення гідросульфоалюмінатів кальцію.

Високомолекулярні ПАР змінюють умови формування фазових контактів у виникаючій структурі. При локалізації в контактній зоні аліфатичні високомолекулярні ПАР підвищують, а ароматичні знижують міцність зв'язку гідрат-гідрат і гідрат-підкладка або гідрат-гідрат, що позначається на інтегральній міцності структури.

До числа добавок, що дають високий ефект пластифікації, відносяться дисперсії полімерів і сополімерів, одержуваних з ефірів акрилової кислоти, сополімерів бутадієну, стиrolу і ефірів цих кислот [75], нафталін-формальдегіду [76], добавки рослинного походження [77], на основі

саліцилової кислоти (ВРП-1) [78], поліоксиетиленгліколь [79], нафтополімерні смоли [80, 81].

Солі гідроксикарбонових кислот, що містять гідроксильні групи (ОН) і кінцеві карбоксильні (-COOH) групи при відносно короткій довжині вуглеводневого ланцюга, також відносяться до ефективних пластифікаторів. Деякі аліфатичні гідроксикарбонові кислоти отримують шляхом ферментації або окислення вуглеводнів, тому їх називають «цукровими» кислотами [82].

Лігносульфонати, гідроксикарбонові кислоти, їх солі, багатоосновні органічні кислоти мають велику кількість різних функціональних груп, рівномірно розподілених по ланцюгу молекул. Адсорбуючись на поверхні гідратних сполук, у першу чергу молекули ПАР закріплюються «плазом» деякими функціональними групами, гідрофілізація поверхні здійснюється частиною, що залишилася [83].

Добавки ЛСТ дають хороший пластифікуючий ефект у широких межах концентрацій. Однак, при виробництві залізобетонних виробів концентрація добавки повинна знаходитися в межах 0,2...0,3 % [84]. Зазначені обмеження викликані тим, що застосування лігносульфонатів призводить до уповільнення процесів гідратації цементу в початковий період тверднення, а також до додаткового повітровтягнення. Ефективність застосування підвищених доз добавки ЛСТ (0,4...0,5 %) в бетонах, які тверднуть у нормально-вологісних умовах, наведені в роботі [85].

За даними [86], переважна адсорбція лігносульфонатів на мінералах цементу оцінюється по ряду  $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ . Такий ряд характерний і для суперпластифікаторів.

Авторами робіт [87, 88] показано, що поряд з адсорбцією на поверхні вихідного в'язучого, має місце стабілізація добавкою зародків гідратів. Наприклад, Б. Рамачандран і Р. Фельдман показали, що для кубічного  $C_3AH_6$  спостерігається справжня адсорбція, а для  $C_3A$  і гексагональних гідроалюмінатів кальцію найімовірніше утворення комплексу з ЛСТ [71].

У літературі наведено численні дані про зміну морфології кристалогідратної фази в присутності ПАР. У результаті адсорбції гальмується ріст кристалів і структура цементного каменю стає більш дисперсною (погано закристалізованою, рентгеноаморфною). Добавки, сорбуючись на найбільш активних гранях, змінюють анізотрію гідратних фаз. При цьому голки тоншають, коротшають, утворюються тонкі, згорнуті в спіраль продукти, тонкі пластинчасті гідрати, що негативно позначається на стійкості бетонів проти дії агресивних середовищ.

ПАР також уповільнюють процеси гідратації клінкерних мінералів і швидкість перетворення метастабільних фаз у стійкі. Наприклад, встановлено, що введення лігносульфонатів уповільнює гідратацію  $C_3A$  [89, 90]. У системі  $C_3A - CaSO_4 - Ca(OH)_2 - H_2O$  лігносульфонат кальцію гальмує перекристалізацію трьохсульфатної форми гідросульфоалюмінату в моноссульфатну форму. При цьому голки перетворюються в тонкі войлоковидні частинки. Гальмування процесу гідратації  $C_3S$  в ранньому періоді забезпечується при концентрації ЛСТ вище 2,5 мг/мл, при цьому йде переважна необоротна адсорбція не так на  $C_3S$ , як на продуктах його гідратації.

На зміну стійкості гідроалюмінатних фаз вказується в роботі [91]. ПАР змінюють кількісне співвідношення між різними гідроалюмінатами кальцію, аж до практично повного виключення в цементному камені однієї з фаз. Причини переважної стабілізації  $C_4AH_{13-19}$  у вигляді високодисперсних рентгеноаморфних зародків обумовлені адсорбцією аніонактивних гідрофілізуючих ПАР на активних центрах з подальшою стабілізацією координаційної сфери катіона.

Говорячи про виборчу адсорбцію ПАР на клінкерних мінералах і гідратних фазах, не можна не відзначити, що багато дослідників, характеризуючи і оцінюючи ефективність ПАР, надають великого значення величині  $\xi$ -потенціалу на поверхні частинок твердої фази. Для цементів різного мінералогічного складу значення  $\xi$ -потенціалу, за припущеннями

автора [91], по-різному і це, певною мірою, має відобразитися на пластифікації суспензій. Згідно з даними [92], адсорбційна здатність мінералів клінкеру різниться більш ніж на порядок. Виходячи з цього, і дія пластифікаторів на цементні системи селективна. Ступінь селективності навіть таких ефективних пластифікаторів, як нафталін- і меламінсульфокислотні, для цементів різних видів змінюється від  $10$  до  $10^3$  [93].

Селективність дії пластифікаторів, сповільнююча дія добавок ЛСТ і процеси гідратації і тверднення цементних систем у бетонах зумовили пошук способів підвищення ефективності добавок шляхом модифікування [94]. В основі способів лежать очищення від супутніх речовин, що редукують, фракціонування, введення до складу додаткових функціональних груп, перевод на іншу підставу за валентністю катіона, окислення азотовмісними речовинами, механохімічна обробка та ін. Однак більшість способів не отримала широкого виробничого впровадження. Запропоновані технологічні схеми модифікування здійсненні в лабораторних умовах і мало застосовні в промислових масштабах через складність отримання, здорожчання кінцевого продукту, втрати основних складових у процесі переробки.

Дослідження впливу низькомолекулярних ПАР на механізм пластифікації і модифікуючу дію на процеси гідратації і тверднення не настільки широкі і зводяться до аналогій з дослідження перерахованих вище добавок, наприклад, ЛСТ.

В роботі [95] наводяться дані досліджень впливу солей органічних кислот на властивості цементно-піщаних розчинів. Відзначено, що в залежності від дозування добавок проявляється прискорююча або сповільнююча дія.

Ю.С. Черкинський [96] зазначає, що органічні основи сприяють утворенню координаційних сполук з алюмінієм, для органічних кислот характерна хімічна взаємодія з утворенням нерозчинних солей металу. Відзначається наявність адитивності в дії добавок на портландцемент і на

окремі клінкерні мінерали.

Узагальнюючи результати досліджень щодо впливу добавок ПАР на про-процеси гідратації і тверднення цементних систем, автори [97] відзначають, що пептизація силікатних складових цементу веде до прискорення реакцій гідратації і підвищення міцності. Пептизація  $C_3A$  сприяє посиленому утворенню коагуляційних структур, що містять у собі велику кількість фізично зв'язаної води, що може викликати погіршення технічних характеристик бетону, що твердне в результаті нерівномірного розподілу води між мінералами і створення в структурі цементного каменю слабких місць.

Неможливість отримання універсальної однокомпонентної добавки для цементів різного мінералогічного складу, здатної створювати пластифікуючий ефект з підвищенням стійкості затверділого бетону в умовах агресивних середовищ, є основним фактором пошуку ефективних добавок для таких систем. Підвищення ефективності однокомпонентних добавок ПАР можливо, з одного боку, їх модифікуванням. Другим шляхом підвищення ефективності, універсальності, багатофункціональності добавок у цементних системах є створення комплексних добавок на основі переважної дії однієї добавки або поліфункціональних комплексних модифікаторів з рівноцінним внеском кожного компонента в сумарну його дію, підбір компонентів комплексної добавки з досягненням синергетичних дій на цементні системи.

Загальноновизнано, що комплексні модифікатори умовно діляться на три групи: суміші електролітів, суміші ПАР, суміші електролітів і ПАР [98]. У плані підвищення багатофункціональності дії з досягненням пластифікуючого ефекту інтерес представляють дві останні групи.

На пластифікуючий ефект комплексної добавки, складеної з суміші ПАР або суміші ПАР і електролітів, впливають розчинність ПАР, їх адсорбційна здатність, стійкість ПАР у середовищі, синергізм дії, сумісність ПАР за характером дисоціації, модифікуюча дія електролітів.

Розчинність ПАР у воді замішування характеризує їх застосовність як

пластифікаторів цементних систем. Розчинні ПАР мають граничну розчинність, наприклад, для міцелоутворюючих ПАР - критична концентрація міцелоутворення, для високомолекулярних ПАР - критична концентрація асоційованих макромолекул. Адсорбційна здатність залежить від граничної розчинності. З правила рівняння полярностей, сформульованого П.О. Ребіндером [51], випливає, що чим менше розчинність речовини, тим краще вона буде адсорбуватися. Стійкість у середовищі (у воді замішування) характеризує можливість хімічної взаємодії між ПАР різних груп і іншими компонентами.

Синергізм дії комплексних добавок полягає в підвищенні пластифікуючої або іншої дії багатокомпонентних добавок у порівнянні з сумою дій індивідуальних компонентів, що входять до їх складу.

Складанням багатокомпонентних добавок займався цілий ряд дослідників. Однак слід зазначити недостатність комплексних досліджень для з'ясування закономірностей спільної дії компонентів добавок у цементних системах.

Добавки електролітів мають деяку розріджувальну дію. Особливості механізму розрідження електролітами є в здатності деяких солей адсорбуватися на поверхні твердої фази і блокувати ненасичені валентності, що є одним з джерел взаємного тяжіння частинок, а також у стисненні дифузійного поверхневого шару, ущільненні агрегатів і вивільненні іммобілізованої води, що збільшує плинність суспензій (знижує в'язкість).

Значна увага приділяється вивченню дії на бетонні суміші поєднань ПАР і електролітів у композиціях з метою отримання максимальної пластифікації. При виборі комплексних ПАР внаслідок незворотності адсорбції регулювання оптимальної кількості компонентів може бути досягнуто за рахунок підтримки у воді замішування певного рН введенням електролітів. При виборі міцелоутворюючих ПАР на ефективність пластифікуючої взаємодії в цементних системах впливає також жорсткість води замішування, яка характеризується вмістом іонів кальцію і магнію.



Крім загальнотеоретичних, у багатьох роботах розглядаються часткові питання поєднання електролітів і ПАР. При введенні лігносульфонатів у підвищених дозах сповільнюється процес гідратації і втягується зайве повітря, що призводить до зниження міцності. Введенням електролітів усувається перше небажане явище. Зайве повітровтягнення усувається застосуванням піногасителя, наприклад, пропінолу. На таких принципах отримана добавка НДЛ-21. Оригінальні результати отримані при дослідженні комплексних добавок, що складаються з лігносульфонатів і золь деяких гідроксидів. Експериментально встановлено і теоретично обґрунтовано підвищення піноутворюючої здатності лігносульфонатів у такому комплексі, причому виявлено тісний зв'язок між піноутворенням і клеючою здатністю таких сумішей. Деякі сполуки першої групи першого і четвертого класів добавок сприяють підвищенню живучості піни. Сульфат натрію, наприклад, беручи участь в обмінній реакції з гідроксидом кальцію, збільшує лужність рідкої фази цементного тіста, що і викликає підвищення піноутворюючої здатності обраної ПАР.

Наведені дані з питань застосування ПАР і їх сумішей у бетонах суперечливі, деякі з них носять гіпотетичний характер, не підкріплюючись достатнім експериментальним матеріалом.

Проблема пошуку комплексних добавок, що поєднують пластифікуючий ефект поряд із забезпеченням достатнього рівня стійкості бетонів в умовах впливу агресивних середовищ ускладнюється недостатністю і високою вартістю основних органічних продуктів хімічної промисловості, а також комплексом специфічних вимог, що пред'являються до корозійностійких бетонів.

Як показує практика застосування ЛСТ, ця добавка дає можливість зменшення водоцементного відношення і при рівнорухливих бетонних сумішах, які тверднуть у нормальних умовах, підвищує міцність на 10...15 % у порівнянні з бетонами без добавки [рамач].

При дозуваннях 0,25...0,35 % від маси цементу ЛСТ може значно

підвищити рухливість бетонної суміші і зберігати її протягом певного часу.

Аналіз літератури показує актуальність даної проблеми і за кордоном. Так, для підвищення рухливості бетонної суміші і зменшення повітрязалучення разом з ЛСТ у бетонну суміш вводився поліалкіленгліколь. Введення в бетонну суміш спільно з ЛСТ глюконату кальцію, сахарози, винної кислоти, тростинного цукру, а також обробка ЛСТ аміноспиртом з подальшою конденсацією з формальдегідом у кислому середовищі призводять до збільшення тривалості пластифікуючої дії добавки, а також уповільнення тужавіння портландцементу [103]. Введення ж ЛСТ у поєднанні з високоактивним діоксидом кремнію [104] і поліоксіетиленом сприяє підвищенню міцності [105]. У роботі [106] запропонована комплексна добавка в гідротехнічний бетон, що складається з суміші поліаміносульфометіленфенолята натрію (ВРП), дозується в межах 0,01...0,05 %, і хлориду кальцію ( $\text{CaCl}_2$ ) - 0,5...1,5 % від маси цементу. У комплексній добавці ВРП є пластифікатором, а хлорид кальцію - прискорювачем тверднення. Застосування цієї добавки дозволяє отримати економію цементу до 5 %, рухливість бетонної суміші зберігається при транспортуванні до 20 км.

В останні роки в СНД і за кордоном інтенсивно розвиваються дослідження і розширюється практичне використання нових ефективних добавок у бетони - суперпластифікаторів [107]. Суперпластифікатори представляють собою олігомери на основі циклічних і гетероциклічних водорозчинних сполук.

Одним з перших вітчизняних суперпластифікаторів є «Розріджувач С-3», розроблений в НДІЗБ на основі продуктів поліконденсації нафталінсульфокислоти і формальдегіду. Він дозволяє збільшити рухливість бетонної суміші в 5 разів без зниження міцності бетону при дозуванні 0,5...1,0 % від маси цементу.

Суперпластифікатори 10-03 на меламінформальдегідній основі і 30-03 на основі нафталіну при використанні в оптимальній кількості однаково

ефективні в бетонах з підвищеною ( $450\text{...}550 \text{ кг/м}^3$ ) і відносно низькою ( $250\text{...}300 \text{ кг/м}^3$ ) витратою цементу. Для отримання рівнорухливих сумішей можливе зниження води замішування на  $17\text{...}25 \%$  з підвищенням міцності при стиску і згині.

Висока розріджуюча здатність дозволяє використовувати суперпластифікатори для вирішення комплексу задач, наприклад, скорочення часу приготування бетонної суміші, зниження зносу парку форм і вібраційного обладнання, скорочення тривалості технологічного циклу виробництва виробів. Крім того, знижується трудомісткість при укладанні бетонної суміші, знижуються енерговитрати і скорочується витрата цементу.

Необхідність раціонального використання широкої номенклатури застосовуваних добавок, різних за механізмом дії, з урахуванням ефективності добавок до бетонів та розчинів вказувалося в роботах [113, 114]. Автори пропонують основні напрямки, за якими має проводитися дослідження добавок, кількісна оцінка основного позитивного ефекту. У цих роботах вказується також на необхідність вибору матеріалів для бетону при визначенні ефективності добавок, вибору складу бетону, режиму його тверднення.

У даний час ряд дослідників пропонують різні методи оптимізації дозування хімічних добавок у бетони. Так, автори [115] пропонують визначення оптимального дозування добавки шляхом знаходження екстремальної точки міцності на графіку  $R_b = f(C_{\text{доб}})$ . Об'єктивно більш достовірні результати виходять при дослідженні методу математичного планування експерименту [116].

Однак одержуваний в результаті цього формалізованого підходу ступеневий поліном із заздалегідь заданою структурою апроксимує саме цю залежність, але не наближає до розуміння фізико-хімічного механізму дії добавки. На стадії пошуку і оцінки ефективності добавок цей аспект має важливе значення, але не можна вибирати методик оптимізації, орієнтуючись лише на зменшення трудомісткості лабораторних визначень.

Аналіз літературних даних показує, що автори [121], визначивши максимальний пластифікуючий ефект, повністю не використовують його. Дійсно, в високоміцних бетонах з великою витратою цементу залучення повітря небажано, так як воно призводить до зниження міцності, і оптимальне дозування добавок для таких бетонів становить 0,1...0,15 % від маси цементу.

Відповідно до теорії П.О. Ребіндера [52], молекули поверхнево-активних речовин мігрують по знов утвореній поверхні, покриваючи її мономолекулярними шарами. Проникаючи по поверхневим дефектам структур твердих тіл, що розвиваються в попередніх процесах деформації, ці адсорбційні шари знижують вільну енергію, тобто роботу утворення нових поверхонь. Це полегшує процес руйнування - диспергування твердого тіла, збільшуючи ймовірність розвитку тріщин. Адсорбовані добавки, полегшуючи процеси диспергування і викликаючи розпад агрегатів на первинні частинки, сприяють розвитку коагуляційних структур, підвищуючи їх міцність за рахунок збільшення числа контактів в одиниці об'єму. З іншого боку, збільшення адсорбційних шарів забезпечує стабілізацію первинних частинок дисперсної фази, перешкоджає утворенню коагуляційних структур, знижуючи їх міцність до нуля.

На підставі сучасних уявлень механізм пластифікуючої дії добавок необхідно розглядати з урахуванням розміру частинок бетонної суміші і цементно-водної суспензії, а також сил, що діють між твердими частинками, і властивостей рідкої фази. Основними способами зменшення зчеплення між частинками твердої фази на рівні дії механічних сил (для частинок  $1...30 \cdot 10^{-3}$  м), капілярних сил (частинки  $0,1...1 \cdot 10^{-3}$  м), поверхневих сил флокулюючих частинок ( $0,1...2 \cdot 10^{-7}$  м), поверхневих колоїдних сил ( $0,1...2 \cdot 10^{-3}$  м) і молекулярних сил, що діють у розчині між молекулами і іонами, є: збільшення водоцементного відношення; використання швидкісних змішувачів; вібрація (явище тиксотропії); введення дефлокулюючих речовин, які збільшують ефект дії подвійного електричного шару; введення речовин,

що адсорбуються на цементних частинках і створюють стеричний ефект; введення тонкодисперсних частинок (менш  $10^{-5}$  м) з позитивним  $\xi$ -потенціалом (наприклад, зола-унос); зниження поверхневого натягу води шляхом введення добавок-пластифікаторів, особливо суперпластифікаторів.

Полімери, розміри молекул яких наближаються до розміру мінеральних часток, малоефективні, так як потрібна велика їх витрата. Оптимальним є такий випадок, коли одна молекула полімеру блокує один активний позитивно заряджений центр, тому завданням суперпластифікатора є уповільнення швидкості росту кристалів шляхом блокування окремих граней. При цьому створюються умови зростання дрібних подовжених кристалів. Другим завданням молекул суперпластифікаторів є гідрофобізація поверхні зростаючих кристалів, у результаті чого знижується загальна кількість зв'язаної води і, отже, збільшується частка незв'язаної води. Це призводить до збільшення рухливості бетонної суміші, оскільки для рухливості суміші має значення об'єм води сольватних оболонок частинок цементу, особливо гідроалюмінатів кальцію. Сольватні оболонки утримуються на поверхні твердої фази молекулярними силами. У результаті адсорбції олігомеру кількість води сольватних оболонок зменшується.

Дія суперпластифікаторів носить комплексний характер. При їх введенні має місце ефект пептизації, дефлокуляції агрегованих частинок цементу. Адсорбовані на них молекули олігомеру поділяють їх, екранують сили міжмолекулярного тяжіння і надають цементно-водній суспензії однорідність. При цьому з флокул вивільняється іммобілізована вода, внаслідок чого збільшується об'єм дисперсної фази, суспензія розріджується і в'язкість її знижується.

Крім того, до зменшення в'язкості цементно-водних суспензій призводить зміна властивостей поверхні твердої фази: в даному випадку особливе значення має форма частинок і ступінь шорсткості їх поверхні. У період росту кристалів на їх поверхні чергуються активні центри, що несуть або негативний, або позитивний заряд. До них приєднуються протилежно

заряджені іони, збільшуючи довжину грані кристала. В цьому процесі беруть участь молекули води, які притягуються до заряджених ділянок, утворюючи гідратні оболонки. Наявність гідратних оболонок негативно позначається на властивостях бетонної суміші і бетону [122]. Внаслідок зв'язування молекул води в гідратних оболонках зменшується частка вільного дисперсійного середовища, що призводить до збільшення концентрації дисперсної фази і зростання пластичної в'язкості. Коагуляційна структура в наповнених бетонних сумішах створюється завдяки прошаркам води між кристалами цементних новоутворень, тому зв'язана вода сприяє зростанню статичного і динамічного напруження зсуву. Зазначені явища супроводжуються виникненням періодичної колоїдної структури з безперервно змінними властивостями, яка поступово переходить у тверду речовину. Реологічні властивості таких дисперсних систем безперервно змінюються в часі.

Багато робіт присвячено впливу різних функціональних груп в добавках водорозчинних органічних сполук, що вводяться в цементі і бетонні суміші. Одні дані показують, що водорозчинні органічні сполуки, що містять гідроксильну, карбоксильну або карбонильну групу, можуть діяти або як сповільнювачі, або як прискорювачі гідратації  $C_3A$  в залежності від розчинності і складу сполуки. Так, карбоксильна група (кислотна) призводить до прискорення гідратації  $C_3A$ , гідроксильна група сахарів і їх похідних уповільнює гідrataцію [127].

Дослідженням такого азотовмісного продукту, як меламін, зокрема, його похідних, присвячується велика кількість робіт, проте дані про дію похідних на цемент і бетон суперечливі. Так, в якості прискорювача тужавіння в бетонну суміш вводять низькомолекулярний аддукт, отриманий взаємодією меламіну з альдегідом у кількості 0,02...0,8 % від маси цементу. Введення аддукта зменшує водовміст, необхідний для досягнення заданої рухливості [128].

## **2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ФОРМУВАННЯ ОПТИМАЛЬНИХ СТРУКТУР МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД**

### **2.1 Методологічні засади отримання модифікованих бетонів підвищеної довговічності**

Кардинальне підвищення міцності бетонів модифікуванням досягається раціонально запроектованим складом і полікомпонентністю бетону, а також за рахунок раціональної реології і додаткового синтезу гідросилікатів в капілярно-пористій структурі цементної матриці бетону.

Поліпшення реології шляхом істотного розрідження цементно-водної матриці забезпечується використанням суперпластифікуючого ефекту і значним водозниженням у бетонних сумішах.

Використання ефективних супер- і гіперпластифікаторів для підвищення міцності бетонів раціональних складів, що містять 400...450 кг цементу, є умовою необхідною, але недостатньою внаслідок обмеженого вмісту цементної матриці, яка визначає реологію гравітаційного плинущу бетонних сумішей.

Збільшення об'єму цементної матриці, а разом з нею і міцності, можна досягти підвищенням вмісту цементу до 800...1000 кг на 1 м<sup>3</sup> бетону. Однак такі бетони зі зниженим вмістом крупного заповнювача є сильно усадковими, нетріщиностійкими і недовговічними. Вони мають підвищену повзучість.

Для збільшення об'єму тонкодисперсної реологічної матриці в бетонних сумішах необхідно додавати до цементу значну кількість мінерального мікронаповнювача, підвищуючи його вміст до 50...70 % від маси цементу. Така матриця кардинально змінює склад і топологічну структуру бетону, перетворюючи бетон у малопіщаний, що забезпечить вільне переміщення частинок піску в мінерально-водно-цементній системі.

Не всякий мінеральний мікронаповнювач може бути використаний для

збільшення об'єму реологічної матриці з дисперсних частинок мікрометричного рівня. Мінеральний мікронаповнювач повинен бути реологічно активним у суспензії з пластифікатором і забезпечувати більш високе гравітаційне розтікання, ніж цементна суспензія. Реологічні властивості такої суспензії повинні забезпечувати високий водоредукуючий індекс при водозниженні зі збереженням плинності.

Водоредукуючий індекс у пластифікованій суспензії мінерального мікронаповнювача, оцінюваний при рівній плинності з неластифікованим, рівний  $V_n/V_p$ , де  $V_n$  і  $V_p$  - водовміст мікронаповнювача без пластифікатора і з ним у відсотках до маси мікронаповнювача, повинен бути не менш 2,0...2,2. Зменшення витрати води в більше число раз є гарантією досягнення високої об'ємної концентрації твердої фази в об'ємі саморозтічної бетонної суміші.

Висока реологічна активність мінерального мікронаповнювача повинна забезпечувати високу активність суміші «цемент - мінеральний мікронаповнювач» в їх суспензії з пластифікатором. При цьому можливо як синергетичне посилення ефекту дії пластифікатора, так і антагоністичне, що призводить до водовмісту більш високого, ніж за правилом аддитивності. При виборі мінерального мікронаповнювача перевага віддається тому, який добре поєднується в парі з портландцементом, забезпечуючи гравітаційний плин у бінарній водно-мінеральній дисперсії з мінімальною кількістю води (14...18 %) і найменшою границею плинності (5...10 МПа).

Реалізація більш високої міцності за рахунок синтезу додаткової кількості гідросилікатів у структурі бетону досягається введенням активного мінерального мікронаповнювача, частка якого становить 10...30 % і залежить від вмісту портландцементу.

Високодисперсні активні наповнювачі не повинні мати відкритої пористості на відміну від природних капілярно-пористих пуцоланових добавок. При такій мікроструктурі вони підсилюють реологічну активність мінерально-водно-цементної матриці за рахунок розміщення частинок нанометричного масштабного рівня у вмісних пустотах портландцементу і



мінерального мікронаповнювача мікрометричного масштабного рівня. Таке взаємопоеднання розмірів визначає принцип оптимальної гранулометрії портландцементно-мінерально-мікрокремнеземистої порошкової суміші і підсилюють зважувальну здатність матриці для частинок піску, що виключає розшарування.

Збільшення кількості портландцементу для високоміцних бетонів на 20...30 % у порівнянні з загальноприйнятими витратами 500...600 кг для марок 400...500 неминуче. У зв'язку з цим при витратах цементу 600...700 кг, мінерального мікронаповнювача 300... 00 кг і мікрокремнезема 100...200 кг на 1 м<sup>3</sup> бетонної суміші загальна маса мінерально-портландцементного порошку складе 1000...1100 кг, а піску і щебеню - 1200...1300 кг. Таким чином, високоміцні бетони повинні бути малопіщані і малощебеночні, тобто з «плаваючою» структурою піску в дисперсній матриці і щебеню в зернисто-дисперсній матриці.

Структура і топологія високоміцних бетонів відрізняється від структури звичайного бетону перетворенням частки зернисто-щебеневої компоненти звичайних бетонів у дисперсну компоненту високоміцних бетонів. Така зміна структури складу бетонної суміші забезпечує не тільки значне зниження опору вільному переміщенню частинок піску і щебеню в реологічних матрицях з різними масштабними рівнями, але і високу щільність дисперсної матриці з незначними усадковими деформаціями і повзучістю під навантаженням.

Важливими критеріями складу структури і топології бетонних сумішей для високоміцних бетонів є критерії надлишку абсолютного об'єму реологічної дисперсної матриці над об'ємом піску і надлишку абсолютного об'єму реологічної цементно-мінерально-піщаної матриці над об'ємом щебеню.

Мінеральний мікронаповнювач для виготовлення високоміцних бетонів повинен виготовлятися з міцних і щільних порід для виключення капілярного поглинання розчину пластифікатора і зневоднення бетонної

суміші в процесі її приготування і укладання. Щебінь для виготовлення бетонів повинен мати високу міцність.

Приготування якісних бетонних сумішей пов'язано з правильно вибраною процедурою змішування компонентів і високоінтенсивним перемішуванням компонентів. Для зменшення енергії на перемішування доцільно використовувати змішувачі зі змінною швидкістю обертання і спеціальних лопатей малого діаметра.

Саморозтічна і самоущільнююча бетонна суміш володіє після укладання і початкового тверднення високою аутогенною усадкою, величина якої може досягати 0,8...1,0 мм/м і більше. Причина її пов'язана не з випаровуванням води, а з підвищеною хімічною контракцією і контракцією, пов'язаною з більш щільною адсорбцією молекул води на частинках дисперсної фази, вміст якої значно вище, ніж у звичайних бетонах. Цей процес визначає формування високої щільності і міцності.

У процесі інтенсивного перемішування бетонної суміші з хімічними модифікаторами неминує залучення бульбашок повітря. Після укладання бетонної суміші повітряні бульбашки частково видаляються з об'єму під дією сил Архімеда. У зв'язку зі швидким утворенням на поверхні виробів, що контактують з повітрям, щільного шару необхідно покривати виріб плівкою, яка перешкоджає випаровуванню води і не заважає видаленню бульбашок повітря.

Відформовані вироби з високоміцних бетонних сумішей в більшій мірі потребують захисту від зневоднення в зв'язку з малим вмістом води. Для отримання пропарених виробів високої міцності частку мікронаповнювача можна збільшити до 30 %. У цьому випадку можуть бути використані жорсткі режими теплової обробки (до 90...95° С).

## 2.2 Передбачувані процеси структуроутворення в комплексно-модифікованому бетоні для спеціальних споруд

Цементні системи є термодинамічно нерівноважними, нелінійними системами. Так як вони знаходяться далеко від рівноваги, то повинні характеризуватися процесами структуроутворення. У даному випадку необхідно зупинитися на визначенні поняття «структуроутворення». Цей термін використовується в двох значеннях. Перше загальноприйняте значення у бетонознавстві - утворення механічних зв'язків між дисперсними частинками тверднучої системи в результаті протікання хімічних і фізико-хімічних процесів, що завершуються утворенням твердого тіла - цементного каменю і бетону. Друге значення терміну характеризує виникнення дисипативних структур, тобто руйнування вихідної однорідності системи за рахунок виникнення потоків, градієнтів концентрації, хімічних хвиль.

Вимірюючи параметри утворюваних дисипативних структур, різних за способами їх формування, можна судити про ступінь нерівноважності тверднучої системи, і, отже, про спрямовані методи формування структури, а також її оптимізації.

Необхідно також відзначити, що нелінійний, нерівноважний процес гідратації, що призводить до виникнення концентраційної різниці потенціалів, протікає рівноімовірно у всіх напрямках. Наклавши на дисперсну систему градієнт фізичного поля, можна домогтися синхронізації коливань концентраційного потенціалу локальних областей дисперсної системи, наслідком чого буде підвищення фізико-механічних властивостей продуктів гідратації в'язучого і бетону в цілому.

Як показано у [129], величина градієнта гравітаційного поля недостатня для істотної синхронізації коливань концентраційного потенціалу в процесах гідратації. Його можна досягти накладенням на дисперсну систему градієнта фізичного поля високої інтенсивності.

Особливо великий вплив на дисипативну структуру впливає зовнішній

пресуючий тиск. Причому, останній істотно впливає і на параметри коливального процесу, збільшуючи амплітуду і частоту коливань, а також стає його ініціатором, посилюючи значення технологічних параметрів.

Бетонну суміш можна уявити досить складним пружно-пластично-в'язким тілом з мінливими у часі властивостями. Про характер зміни властивостей можна судити за вмістом води різних форм зв'язку в бетоні із застосуванням різних способів ущільнення в процесі тверднення (рисунок 2.1). Для досліджень використані бетонні суміші однакової легкоукладальності [47].

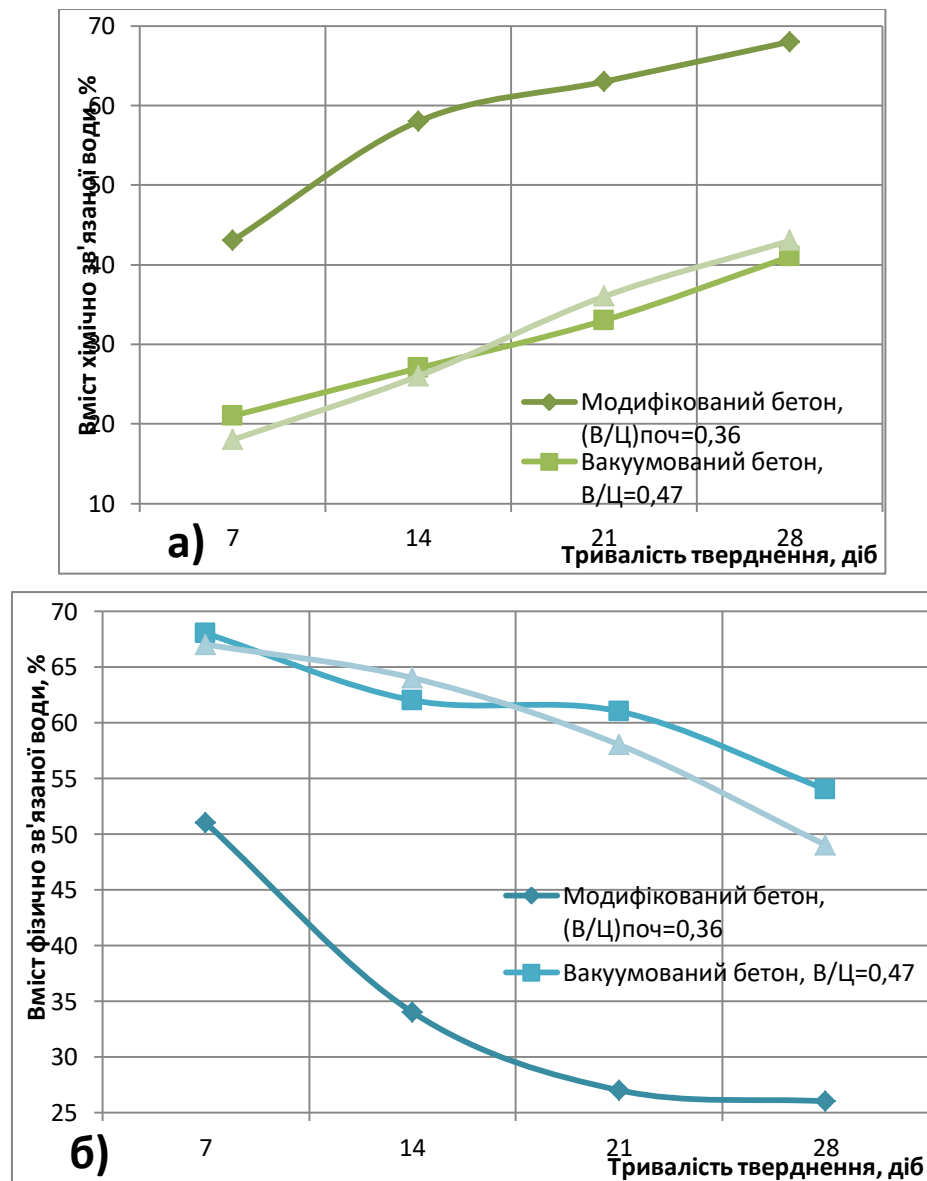


Рисунок 2.1 - Зміна вмісту води різних форм зв'язку в бетоні в процесі тверднення

У силу своїх реологічних властивостей бетонна суміш здатна деформуватися під дією різних технологічних факторів. Ступінь ущільнення дуже різний, зменшуючись зі зменшенням інтенсивності ущільнення або нормального гідростатичного тиску. Діючий на бетонну суміш нормальний або комбінований тиск сприймається водою, у зв'язку з чим у системі зростає гідростатичний тиск. Величина цього тиску різко відрізняється в залежності від способу формування бетонної суміші. Очевидно, що зміну кількості хімічно зв'язаної води, наведену на рис. 2.1а, у віці від 7 до 28 діб можна пояснити тільки дією даного чинника. У результаті різного гідростатичного тиску на сольватовані зерна цементу гідратація в'язучого протікає в різних умовах. Саме тому при  $(В/Ц)_{ост}=0,27$  кількість хімічно зв'язаної води в модифікованому бетоні збільшувалася в 1,3...1,9 рази в порівнянні з віброущільненим бетоном.

Ці ж дані підтверджуються порівнянням кількості фізично зв'язаної води в зразках різного формування. Деяка похибка даних викликана водовтратами зразків на природне випаровування.

Очевидно, що граничному зближенню цементних зерен і їх гідратації буде відповідати особливий режим структуроутворення. Такий режим буде характерний утворенням плівкової води мінімальної товщини, граничним зближенням частинок в'язучого, дрібного і крупного заповнювачів. Особливо важливо, що комплексне гіперущільнення і модифікація суміші створюють особливі умови утворення контактної зони цементного каменю і частинок заповнювачів. Високоінтенсивне ущільнення створює умови утворення псевдотвердого тіла, деформація якого проявляється у вигляді пружної післядії. Воно створює умови для граничної упаковки частинок різної гранулометрії і оптимізації товщини контактних шарів при мінімально можливій пористості матеріалу. Гіперущільнення бетонної суміші в поєднанні з граничним віджимом води замішування призводить до вирівнювання водоцементного відношення у всіх шарах бетонної суміші. Причиною цього є високий рівень і сталість величини гідростатичного тиску

вологи. При цьому утворення контактної шару цементний камінь - заповнювач відбувається в особливих умовах, характерних високим пресуючим тиском.

Досліджувалася мікротвердість контактних шарів бетонних кубиків розміром від 20×20×20 до 50×50×50 мм зі шліфованою поверхнею. Величина мікротвердості характеризувалася величиною відбитка алмазного конуса. Зведені експериментальні дані дослідження цементуючої речовини наведені в таблиця 2.1.

Таблиця 2.1 - Параметри мікротвердості цементного каменю в бетонах

| №<br>пп | Вид бетону     | (В/Ц) <sub>поч</sub> | (В/Ц) <sub>ост</sub> | Усереднений діаметр відбитка алмазного конуса, 10 <sup>-7</sup> м |                 |
|---------|----------------|----------------------|----------------------|---|-----------------|
|         |                |                      |                      | контактна зона  | міжзернова зона |
| 1       | Модифікований  | 0,32                 | 0,26                 | 2,4   | 2,8             |
|         |                | 0,34                 | 0,28                 | 2,9   | 3,1             |
|         |                | 0,36                 | 0,33                 | 3,3   | 3,4             |
| 2       | Вакуумований   | 0,38                 | 0,30                 | 3,3   | 3,8             |
|         |                | 0,40                 | 0,32                 | 3,9   | 4,6             |
|         |                | 0,42                 | 0,36                 | 4,6   | 4,9             |
| 3       | Вібрущільнений | 0,42                 | -                    | 4,6   | 5,2             |
|         |                | 0,44                 | -                    | 5,1   | 5,7             |
|         |                | 0,46                 | -                    | 5,4   | 6,2             |

Наведені в таблиця 2.1 параметри мікротвердості цементного каменю свідчать про те, що міцність міжзернової зони істотно поступається міцності контактної зони. Особливо помітна різниця в параметрах мікротвердості для вібрущільненого бетону. Дещо більше зближення діаметрів відбитків спостерігається у вакуумномодифікованому бетоні. Однак і в цьому випадку діаметри відбитків у міжзернової зоні на 15...17 % більше, ніж аналогічні величини в контактній зоні заповнювача.

Встановлено, що в модифікованому бетоні міцність контактної і міжзернової зони цементної матриці відрізняється на 11...14 %, що пояснює

підвищення міцності бетону при розтягу і визначає величину оптимального  $(В/Ц)_{\text{ост}}$ . При його значенні, близькому водоцементному відношенню нормальної густоти, контактні зони цементної матриці практично накладаються один на одного, що визначає високу міцність таких бетонів при розтягу. Отже, можна зробити висновок, що в модифікованому бетоні утворюється цементуюча матриця, практично ізотропна від поверхні заповнювача до центральних міжзернових прошарків. Така матриця характерна високою адгезією до поверхні заповнювача, приблизно рівною її когезійним властивостям.

Кінетику взаємодії в'язучого і заповнювача в тверднучій дисперсній системі можна оцінити методами мікрокалориметрії. При цьому тепловиділення тверднучої цементної пасту при різному гідростатичному тиску можна оцінити за величиною тепловиділення. Тепловиділення тверднучого цементу характеризує середню швидкість і інтенсивність процесів гідратації, яка визначається за кількістю тепла, що виділяється в одиницю часу.

Більшість сучасних калориметрів працює за принципом, описаним Е. Кальве і А. Прато [130]. Дослідження диференційної схеми включення мікрокалориметрії дозволяє ліквідувати систематичні і випадкові помилки внаслідок невеликих коливань температури термостата.

Виміри проводилися безперервно протягом 24 год після приготування суміші. Реєструвалися диференційна та інтегральна характеристики тепловиділення тверднучої суміші. У процесі вимірювань у мікрокалориметрі підтримувалася температура  $20^{\circ}$  С. Кінетика тепловиділення цементних систем при різних способах ущільнення приведена на рис. 2.2 [48].

Тепловиділення цементних паст з  $(В/Ц)_{\text{поч}} = 0,30...0,42$  істотно відрізняється один від одного. Особливо відмінно диференційне тепловиділення цементних паст, підданих фізичній модифікації. У них високоінтенсивне тепловиділення спостерігається в період до однієї доби

тверднення, тоді як у зразках традиційного приготування зміна швидкості тепловиділення, в основному, закінчується до 7-добового віку (таблиця 2.2).

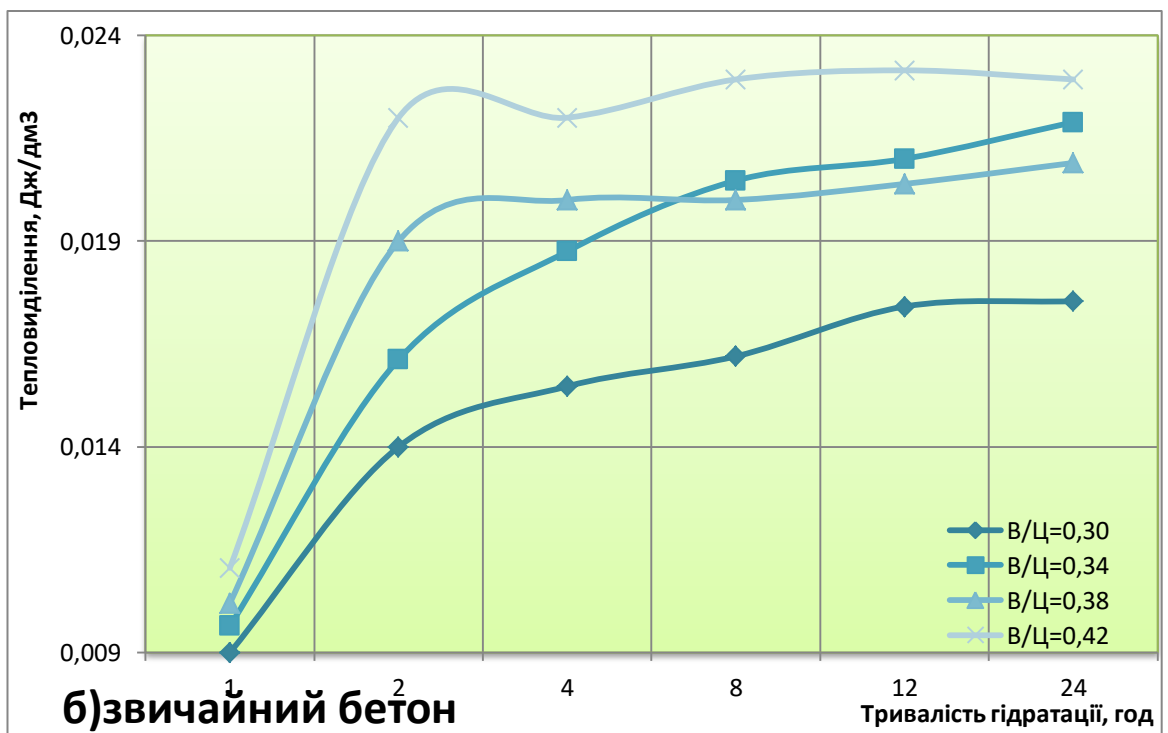
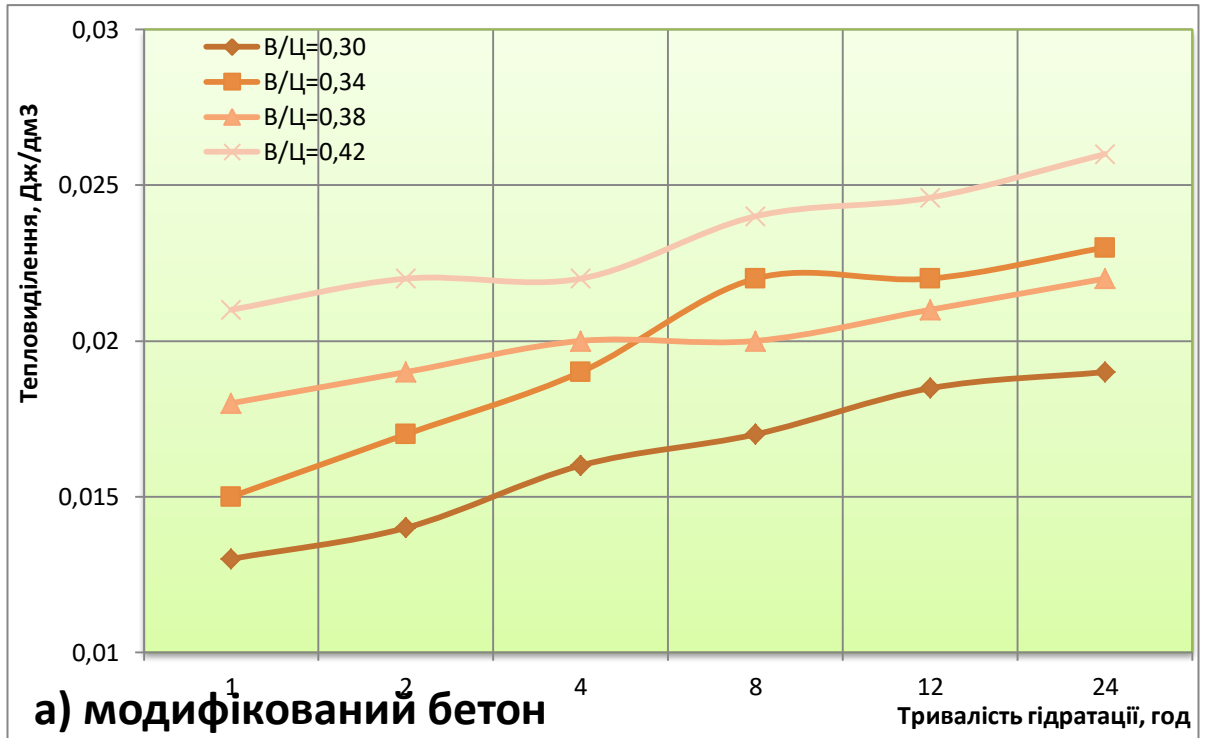


Рисунок 2.2 - Кінетика тепловиділення цементних систем бетону з різним водоцементним відношенням



Таблиця 2.2 - Порівняння тепловиділення цементних паст у різному

віці

| №                      | Параметри складу бетону |                      | Тепловиділення, Дж/дм <sup>3</sup> , за термін, діб |       |       |
|------------------------|-------------------------|----------------------|---|-------|-------|
|                        | В/Ц                     | Ц, кг/м <sup>3</sup> | 1   | 3     | 7     |
| а) модифікований бетон |                         |                      |   |       |       |
|                        | 0,30                    | 490                  | 0,019   | 0,023 | 0,025 |
|                        | 0,34                    | 485                  | 0,023   | 0,024 | 0,024 |
|                        | 0,38                    | 473                  | 0,022   | 0,023 | 0,024 |
|                        | 0,42                    | 454                  | 0,026   | 0,027 | 0,027 |
| б) звичайний бетон     |                         |                      |   |       |       |
|                        | 0,30                    | 490                  | 0,017   | 0,019 | 0,024 |
|                        | 0,34                    | 485                  | 0,021   | 0,023 | 0,023 |
|                        | 0,38                    | 473                  | 0,020   | 0,023 | 0,024 |
|                        | 0,42                    | 454                  | 0,022   | 0,024 | 0,025 |

Після чотирьох год тверднення модифікованого бетону відбувається інтенсифікація швидкості тепловиділення, що свідчить про процеси перекристалізації, а також стабілізації структури цементної матриці. Наведені дані свідчать про суттєвий вплив гідродинамічного тиску на процеси структуроутворення клінкерних мінералів [48].

Зіставлення даних мікротвердості цементної матриці з даними мікрокалориметричних досліджень показує, що між заповнювачем і цементною матрицею відбувається фізична взаємодія, яка призводить до утворення контактної зони, що складається з приграничних шарів у цементній матриці і заповнювачі і поверхні розділу між ними. Величина зчеплення цементної матриці з поверхнею заповнювача на кілька порядків вище, ніж аналогічні показники звичайного бетону. Саме цим пояснюється істотне підвищення міцності бетону при розтягу в порівнянні зі звичайним бетоном.

Механізм утворення дифузного шару при взаємодії цементу, що

гідратується, можна представити в такий спосіб. На поверхні заповнювача завжди є незаміщені валентності граничних іонів кристалічної ґратки, звернені в суміжну фазу. Завдяки наявності вільних зв'язків, іони рідкої фази під дією гідростатичного тиску щільно стикаються з поверхнею твердого тіла і певним чином орієнтуються на ній. Цьому сприяє наявність в заповнювачі полімінеральної складової, особливо карбонатних частинок  $\text{CaCO}_3$ , ізоморфних з мінералами цементного клінкеру. У цьому випадку поверхня карбонатного заповнювача є найкращим адсорбентом для гідратованого цементу, в якому вже через кілька хвилин після замішування з'являються іони  $\text{Ca}^{2+}$ . Кількість цих іонів у процесі тверднення все збільшується. Поверхня вапняку, пов'язуючи іони  $\text{Ca}^{2+}$  з рідкої фази, сприяє утворенню щільного кристалічного зростка і прискоренню процесу гідратації.

Алюмінатні складові, що гідратуються в першу чергу, є найбільш гідрофільними, при кристалізації на поверхні вапняку втягують у свої ґратки  $\text{CaCO}_3$ , утворюючи гідрокарбоалюмінат кальцію  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  [131, 132]. На відміну від гідроалюмінатів ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), гідрокарбоалюмінати кальцію зв'язують майже вдвічі більшу кількість води. Силікатні складові портландцементного клінкеру при гідратації в присутності карбонатів також збільшують кількість зв'язаної води [133].

У продуктах тверднення трьохкальцієвого силікату в присутності карбонатів спостерігається зменшення до 25 % вмісту вільного гідроксиду кальцію [134]. У контактних шарах цементного каменю, що межують з поверхнею вапнякового заповнювача, виявляється підвищений вміст  $\text{CO}_2$ , і в поверхневому шарі заповнювача - наявність кремнезему, що свідчить про можливість обмінних реакцій між гідросилікатами кальцію і карбонатами [135]. Таким чином, проміжний шар між карбонатним заповнювачем і цементним каменем є зоною фізико-хімічної взаємодії продуктів гідратації цементу і карбонатів.

Виробництво осесиметричних виробів - напірних і безнапірних труб, кілець, колодязів, дренажних елементів представляє одну з основних галузей

будіндустрії. Однак позитивні тенденції його розвитку тільки намітилися, і до сих пір не відповідають потенціалу прогресивності, конкурентоспроможності та економічності сучасної технології, здатної забезпечити значні зрушення в зниженні ресурсоємності нової продукції, розширенні сировинної бази промисловості будіндустрії і залученні в її баланс техногенних продуктів, а також вирішення важливих економічних і екологічних проблем.

Перспективи подальшого розвитку виробництва високоефективних трубчастих виробів і науково-технічний прогрес їх виробництва значною мірою визначаються значенням закономірностей і методів управління технологічними процесами структуроутворення з урахуванням необхідного високого рівня якості продукції та критеріїв ресурсоємності виробництва.

У зв'язку з цим, перш за все, важливим є аналіз загальних закономірностей формування структури матеріалу в комплексному процесі фізичної та хімічної модифікації бетонної суміші осесиметричних виробів.

З загальних позицій структуроутворення цементної матриці можна уявити собі як перетворення системи складання вихідних мінеральних компонентів і системи зростання нових речовин, що виникають на різних етапах технології [136].

Система складання з відповідною структурою формується при компонуванні і контактуванні мінеральних компонентів і зерен заповнювачів у процесі змішування з водою, перемішування і формування. Система складання створюється з готових структурних елементів при безперервному виникненні нових елементів структури, а також міжзернових пор і міжчасткових контактів.

Аналіз утворення систем складання і їх параметрів виконаний механікою зернистих середовищ [137]. Зміст цього аналізу визначається вимогами отримання даних про закономірності і характер упаковки частинок у зв'язку з їх гранулометричним складом. У технологічному сенсі це виражається у формі завдань вибору оптимальної гранулометрії компонентів,

оптимального співвідношення їх об'ємів за критерієм щільності упаковки, мінімального водовмісту суміші. На етапі помелу вихідних компонентів завдання аналізу системи складання може полягати у визначенні ступеня агломерації частинок, однорідності розподілу компонентів в кожному мікрооб'ємі продукту при подрібненні. Завдання про однорідність суміші характерне як для етапу приготування формувальної маси, так особливо, при її ущільненні і модифікації.

При фізичній модифікації в зміст завдання входить вивчення явищ перепакування частинок згідно з дією імпульсних механічних впливів і віджиму надлишкової води замішування.

При вирішенні зазначених завдань одночасно йде і підготовка оптимальних умов для формування і розвитку системи зростання (структурування). Система зростання з властивою їй структурою створюється в результаті поєднання різних за мінералогією, морфологією і розміром дисперсних частинок новоутворень, що виникають у процесі гідратації, що супроводжується фізичною та хімічною модифікацією цементної матриці. При цьому система зростання створюється не з готових, а з виникаючих новоутворень у ході технологічного процесу, і в цьому полягає її принципова відмінність від системи складання.

Розвиток системи зростання відображає, перш за все, процес накопичення цементуючої речовини з його якісними змінами, що відбуваються в умовах фізичної модифікації. Основу аналізу утворення параметрів системи зростання становить фізико-хімія гетерогенних процесів виникнення нової дисперсної фази. Зміст цього аналізу обумовлюється необхідністю отримання інформації про кінетику і динаміку формування гідратних сполук, про показники їх складу, ступеня дисперсності, особливості контактування в кристалічному зростку, а також про еволюцію порового простору цементуючої речовини при фізичній модифікації. У практичному відношенні ця інформація, співвідноситься з режимами технологічних процесів, необхідна для управління ними відповідно до мети

отримання виробів з необхідним високим рівнем якості.

Система зростання розвивається на основі і всередині системи складання, перетворюючи її, взаємодіючи з нею і перебуваючи під впливом фізичної модифікації - імпульсного ущільнення і хімічної модифікації в'язучого. Виражається це в тому, що система зростання, ущільнення і модифікації по мірі накопичення цементуючої речовини займає частину зникаючого об'єму в результаті гідратації, а також різкого звуження міжзернового простору початкової системи складання. Підсумком цього є наступне. По-перше, вихідна величина міжзернової пористості системи складання не зберігається при синтезі новоутворень. Пористість вихідної системи складання (без урахування системи зростання) як зазвичай не збільшується, а під дією імпульсного гіперущільнення різко зменшується. При цьому об'єм цементуючої речовини, необхідний для замонолічування зерен заповнювача, виявляється більше об'єму пор, що утворився в ньому. Новий об'єм міжзернового простору майже повністю заповнюється цементуючою речовиною з характерним для неї об'ємом і розподілом пор за розмірами. І, таким чином, структура пористості модифікованого гіперущільненого бетону принципово видозмінюється.

Взаємодія систем складання і зростання полягає і в тому, що в ході утворення цементуючої речовини формується її контакт з поверхнею зерен заповнювача та інших вихідних компонентів. Вплив системи складання на систему росту при цьому виражається тим, що кінетика накопичення і кристалізації цементуючої речовини, динаміка і механізм формування контактної зони залежать від кристалографічних характеристик величин питомої поверхні, питомої поверхневої енергії частинок системи складання, нарешті, від параметрів її порового простору. Як доведено експериментально [я], можна вважати, що структура нового матеріалу являє собою композицію з систем складання і зростання на відповідній стадії їх взаємодії.

Утворювана структура залежить від сукупності всіх структуроутворюючих факторів, які можуть бути охарактеризовані певним

потенціалом структуроутворення або границею формування цементуючої матриці. Величина потенціалу є кількісним виразом ступеня завершеності даної структури по відношенню до граничної, ідеальної структури. Неповна реалізація цього потенціалу в отриманому матеріалі буде характеризуватися відповідною мірою (ступенем) незавершеності процесу структуроутворення, ніж та, що визначає рівень якості матеріалу за його будівельно-технологічними властивостями. Кількісно ступінь завершеності структуроутворення може бути оцінений через відношення пара-метрів стану структури, що фіксуються при  $i$ -тих технологічних умовах, до граничного стану з максимально можливою щільністю новоутворень і граничною питомою активністю поверхневих зв'язків, принципово досяжних при новій технології. Ступінь завершеності структуроутворення  $S_c$  для всього діапазону технологічних умов нормується в інтервалі значень від 0 до 1. Кількісні оцінки будови різних матеріалів реалізовані з певною контрольованою достовірністю. Для перевірки структурних досліджень різних бетонів обґрунтована і застосована методика відбору і підготовки статистично представницьких проб цементного каменю. Спеціальними дослідженнями встановлено, що статистична відтворюваність характеристик складу, параметрів структури, показників стану матеріалу відповідає похибці, що не перевищує 7...9 %, а оцінок фізико-механічних властивостей до 9...14 % [49]. Результати досліджень представлені в таблиця 2.3 і на рис. 2.3.

Таблиця 2.3 - Зміна морфологічного складу цементної матриці у процесі тверднення

| Вид бетону    | Тип структури            | Об'єм новоутворень, $\text{см}^3/\text{см}^3$ , цементної матриці у віці, діб |      |      |      |      |
|---------------|--------------------------|---|------|------|------|------|
|               |                          | 1   | 3    | 7    | 14   | 28   |
| Модифікований | Субмікрокристали         | 0,42  | 0,39 | 0,24 | 0,28 | 0,25 |
|               | Коротковолокниста        | 0,52  | 0,57 | 0,59 | 0,43 | 0,48 |
|               | Пластинчасто-призматична | 0,16  | 0,04 | 0,17 | 0,29 | 0,27 |
| Звичайний     | Субмікрокристали         | 0,22  | 0,29 | 0,34 | 0,31 | 0,28 |

|  |                         |      |      |      |      |      |
|--|-------------------------|------|------|------|------|------|
|  | Коротковолокниста       | 0,42 | 0,66 | 0,63 | 0,63 | 0,58 |
|  | Пластинчато-призматична | 0,36 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,14 |

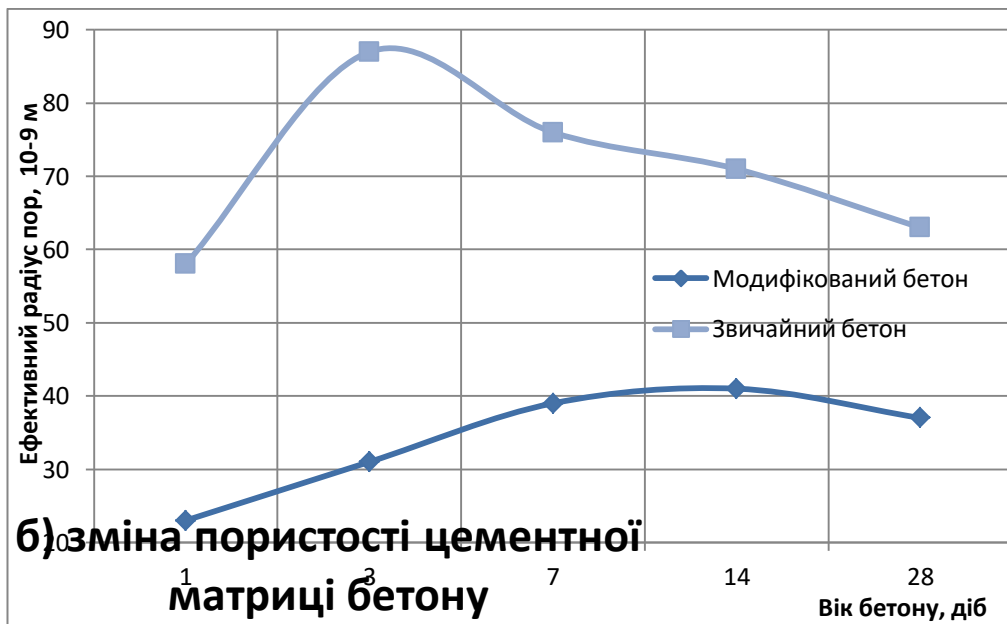
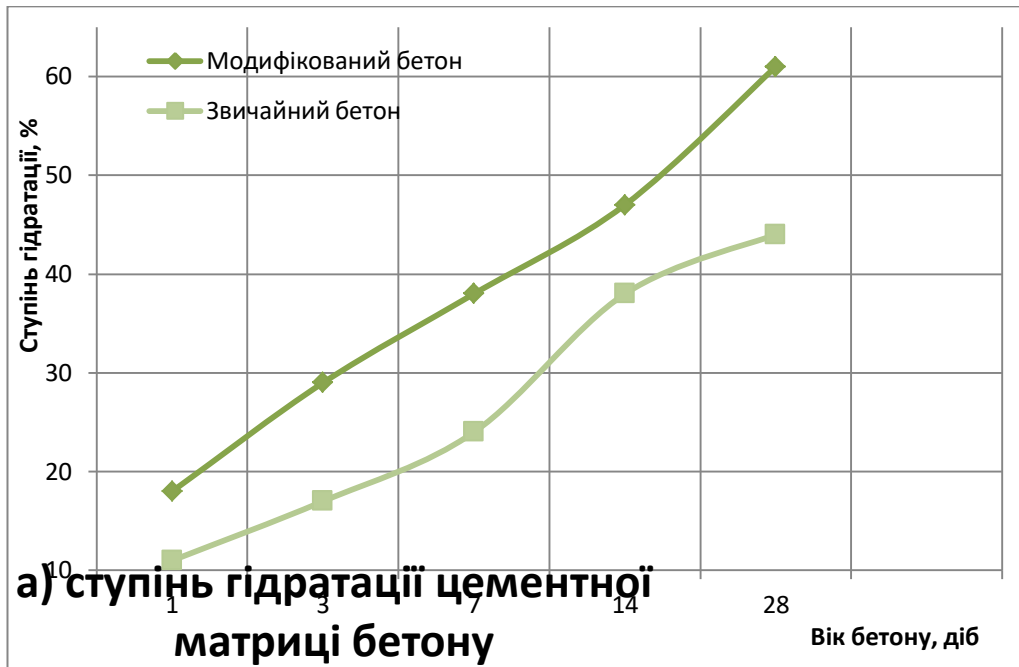


Рисунок 2.3 - Структурні характеристики різних видів бетону

При зберігаємому майже незмінному співвідношенні об'ємів гідратних фаз і порового простору вони зазнають закономірні якісні в часі зміни. У твердій фазі по мірі експоненціального накопичення цементуючої речовини експоненціально ж зменшується об'єм реліктових мінералів, хоча

цементуюча речовина на різних етапах її формування представлена сукупністю високоосновних форм гідратних новоутворень, їх будова залежить від технологічних умов структуроутворення. Динаміка морфологічного складу цементуючої речовини модифікованого бетону визначається безперервним зменшенням відносної об'ємної частки субмікрокристалічної складової протягом усього періоду тверднення; зростанням частки коротковолокнистої, зниженням частки пластинчасто-призматичної складової на етапі накопичення новоутворень; зменшенням частки коротковолокнистої і збільшенням частки пластинчасто-призматичної складової на етапі перекристалізації новоутворень при гранично накопиченій (майже незмінній) кількості останніх.

Зміна кількісного вмісту цементуючої речовини при одночасному розвитку процесу морфологічних перетворень, кристалізації і перекристалізації продуктів синтезу визначають неоднозначний характер зміни величини їх сумарної питомої поверхні. Питома поверхня проходить через максимум свого значення в перші години синтезу новоутворень і в подальшому істотно знижується.

Структура пористості при практично постійній величині пористості матеріалу визначається зміною функції розподілу мікропор за розмірами по мірі заростання зернових пустот системи складання початкових частинок цементуючою речовиною і одночасною зміною мінералогічного та морфологічного складу, розміру кристалів. Ефективний радіус пор як міра оцінки функції їх розподілу за розмірами може зменшуватися в період накопичення цементуючої речовини в 4...5 разів, а в період перекристалізації новоутворень, укрупнення кристалів у зростку знову збільшуватися в 1,5...2 рази в порівнянні з мінімальною його величиною [47].

Формування кристалічного зростка йде за допомогою утворення контактів примикання, зрощення і проростання індивідуальних кристалів і друз. По мірі тверднення розвивається процес переходу контактів примикання в контакти зрощення, але з тенденцією підвищення ступеня



пошкодження, дефектності індивідуальних кристалів. Зони з'єднання цементуючої речовини з поверхнею зерен заповнювача формуються як контакт примикання; зі збільшенням тривалості ізотермічної витримки контакт може порушуватися і послаблюватися. Результати експериментальних досліджень, наведені в таблиця 2.4, демонструють закономірності для модифікованого бетону [49]. При зміні технологічних умов ущільнення або віджиму води кількісні вирази можуть бути іншими, але загальний характер їх зберігається.

Таблиця 2.4 - Морфологічна структура цементної матриці модифікованого бетону

|   |   |  |   |  |
|---|---|--|---|--|
| 1 | Морфологічна структура  | Субмікро-кристалічна                         | Коротковолокниста                                   | Пластинчасто-призматична                               |
| 2 | Мінералогічний склад  | високоосновні гідросилікати кальцію (ГСК)    | переважно ГСК тоберморитової групи                  | тоберморит при великій тривалості обробки              |
| 3 | Кількість контактів в одиниці об'єму                                | $10^7$                                       | $10^5$  | $10^4$   |
|   | Тип контактів частинок і кристалів                                  | контакти примикання глобулоподібних частинок | поєднання контактів примикання і зрощення кристалів | поєднання примикання, зрощення і проростання кристалів |
| 4 | Розмір частинок і кристалів, сер.розм.пер./сер.дов ж., $10^{-6}$ м; | 0,12/0,17                                    | (0,14/1,1)...<br>(0,45/4,7)                         | (0,75/2,2)...<br>(1,15/5,3)                            |
| 5 | Середній ефективний радіус пор, $10^{-9}$ м                         | 6...9  | 22...37   | 42...75  |
| 6 | Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$                              | 470  | 120...210   | 43...54  |

Зміна кількісних характеристик структури модифікованого бетону

спостерігалася при зміні тривалості витримування бетонної суміші перед пресуванням з віджимом надлишкової води замішування. Спостережувані зміни морфологічної структури цементної матриці не можуть бути випадковими, так як вони підтверджені повторними дослідженнями при відтворюваності від 82 до 96 %.

У той же час така зміна морфології новоутворень не спостерігалася у звичайному бетоні. З наведених даних очевидно значне збільшення пластинчасто-призматичної складової в цементному камені бетону, витриманого перед ущільненням 15...35 хв. Зі збільшенням часу витримки кількість сформованих кристалічних новоутворень збільшується.

Це можна пояснити системним підходом - морфологія структури цементної матриці - результат взаємодії систем складання і зростання. При цьому система зростання (перекристалізації і розвитку структури в часі) може ефективно розвиватися без досить повного розвитку системи складання (накопичення первинних продуктів гідратації). Розвинена система складання гідратації частинок цементу в сприятливих умовах гідравлічного напору навколишньої води, завдяки тиксотропії буде покращувати морфологію структурних новоутворень. Однак це явище не спостерігається у звичайних бетонах, де відсутня модифікація структури та низький рівень ущільнення. Як показують експериментальні дані, отримані комплексними методами дослідження структури, розвиток в об'ємах подібних морфологічних структур може досягати 20 %. При цьому ступінь гідратації зростає на 11...14 %. Вперше встановлений вплив часу витримки бетонної суміші перед її фізичною модифікацією є важливим технологічним фактором. Реалізація його в технологічному процесі не представляє складнощів і може бути здійснена у виробничих умовах.

### **3. СПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ ЯКОСТІ БЕТОНІВ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПОРУД**

#### **3.1 Визначення оптимальних концентраційних співвідношень у системі «цементн - карбоксилатний олігомер - мікрокремнезем»**

Існує безліч способів цілеспрямованого управління структуроутворенням бетонних сумішей на різних стадіях тверднення [159]. Найбільш раціональним способом є регулювання структури за допомогою введення модифікаторів. Модифікування бетонних сумішей різними хімічно активними компонентами цілеспрямовано змінює механізм формування структури, забезпечує поліпшення технологічних властивостей матеріалу. При цьому добавки класифікуються залежно від ефекту, що досягається - сповільнювачі тверднення, пластифікатори, знижувачі водовіддачі. Однак найбільш ефективні добавки комплексної дії, наприклад, карбоксилатний дівінілстирольний латекс, поліетиленоксид, оксиетилцелюлоза, поліетілгідросілоксан (ГКЖ) [160, 161].

Поліпшення фізико-механічних і гідроізоляційних характеристик бетону для спеціальних споруд безпосередньо пов'язане з впливом полімерних компонентів на формування структури матеріалу. Властивості полімерних матеріалів визначаються структурою, а також характером взаємодії складових компонентів.

При виготовленні бетонних труб спеціального призначення особлива увага приділяється зниженню проникності поверхневого шару бетону. Підвищити експлуатаційні характеристики бетону можливо за рахунок введення до складу цементної системи активних компонентів, що хімічно взаємодіють з мінералами цементу.

Для досліджень обрано карбоксилатний дівінілстирольний латекс БСК і діетиленгліколь. При турбулентному перемішуванні діетиленгліколя з пилом газоочистки виробництва феросиліцію (ПГПФ) отримано

діетиленгліколяаеросил (ДЕГА), частинки якого несуть органічне покриття складу  $[-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH]_n$ , поєднане з атомами кремнію. Органоаеросил виходить при заміщенні силанольних груп поверхні органічними функціональними групами. Органоаеросили є високодисперсні препарати  $SiO_2$  аморфної структури з гідроксильним, модифікованим органогрупами, поверхневим покривом. При модифікуванні ППФ діетиленгліколем збільшується дисперсність частинок, питома поверхня досягає  $1500 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Встановлена зміна властивостей полімеру в міжфазному шарі пояснюється утворенням контактних зв'язків фізичної і хімічної природи між окремими атомами і групами атомів полімерних ланцюгів і поверхні високодисперсних мінеральних часток твердої фази. Характер і сили взаємодії в контактній зоні залежать від активності портландцементу і ступеня модифікування мікронаповнювача [47].

При взаємодії комплексного модифікатора (діетиленгліколяаеросила і латексу) з цементними частками структура і властивості модифікатора зазнають якісних змін і тим значніше, чим тонше плівки модифікатора на поверхні або між поверхнями зерен цементу і аеросилу і інтенсивніше сили поляризації.

У заповнювачів бетону питома поверхня невелика і явища, що відбуваються на поверхні розділу фаз, не чинять істотного впливу на процес структуроутворення цементної матриці. У дисперсних системах, наприклад, у цементу або мікронаповнювача, питома поверхня велика, тому представляє інтерес дослідження впливу дисперсних компонентів на процес структуроутворення модифікованої цементної матриці бетону.

При взаємодії молекул модифікатора з частинками цементу їх поверхня покривається тонким шаром полімеру, який утримується адсорбційними силами. Джерелом цих сил є некомпенсовані зв'язки на поверхні цементу або в міжфазному шарі. Основою адсорбційних процесів є загальний закон, що виражається в мимовільному зменшенні запасу вільної енергії в системі.

Прагнучи знизити свою поверхневу енергію і нейтралізувати електричний заряд, дисперсна частинка цементу притягує до себе молекули полімерного модифікатора, що мають дипольну структуру. Під впливом силового поля, створюваного активними центрами на поверхні частинок цементу, до яких притягуються диполі полімеру, знижується кінетична енергія його молекул, що ускладнює їх відрив від мінеральних частинок. Оскільки активні центри відокремлені один від одного енергетичними бар'єрами, то для переміщення молекул модифікатора в силовому полі поверхні частинок цементу необхідний зовнішній тепловий або механічний вплив.

Молекули модифікатора утворюють плівки навколо частинок цементу. Товщина сольватної оболонки полімеру залежить від мінералогічного складу, розміру і форми частинок цементу, а також від зовнішніх умов. Частинки мікронаповнювача практично не мають активності по відношенню до полімеру, на відміну від частинок цементу, тому характер взаємодії їх з диполями полімеру різний. При однаковому мінералогічному складі на мінеральних частинках більшого розміру утворюється шар полімеру більшої товщини, ніж на частинках меншого розміру. Це явище пояснюється тим, що в безпосередній близькості від поверхні цементних частинок силове поле мало залежить від їх розміру, тому ступінь тяжіння приблизно однаковий у частинок різної крупності. По мірі віддалення від поверхні напруження силового поля змінюється неоднаково - на одній і тій же відстані від поверхні напруження менше у дрібних частинках з більшою кривизною поверхні, ніж у більших. У результаті великі частинки цементу оточені плівками модифікатора більшої товщини в порівнянні з дрібними частинками.

У процесі тверднення модифікованої цементної матриці бетону відбувається зміна морфології продуктів гідратації. У процесі триваючої гідратації зерен цементу збільшується об'єм кристалогідратів внаслідок хімічної взаємодії вільного вапна з аеросилом, що супроводжується утворенням додаткової кількості гідросилікатів кальцію. У зв'язку з цим поступово зменшується об'єм капілярно-пористого простору, що оцінюється

пористістю і проникністю формуємої цементної матриці. Результати вимірювання пористості зразків модифікованої цементної матриці бетону методом ртутної порометрії представлені на рисунок 3.1 [47].

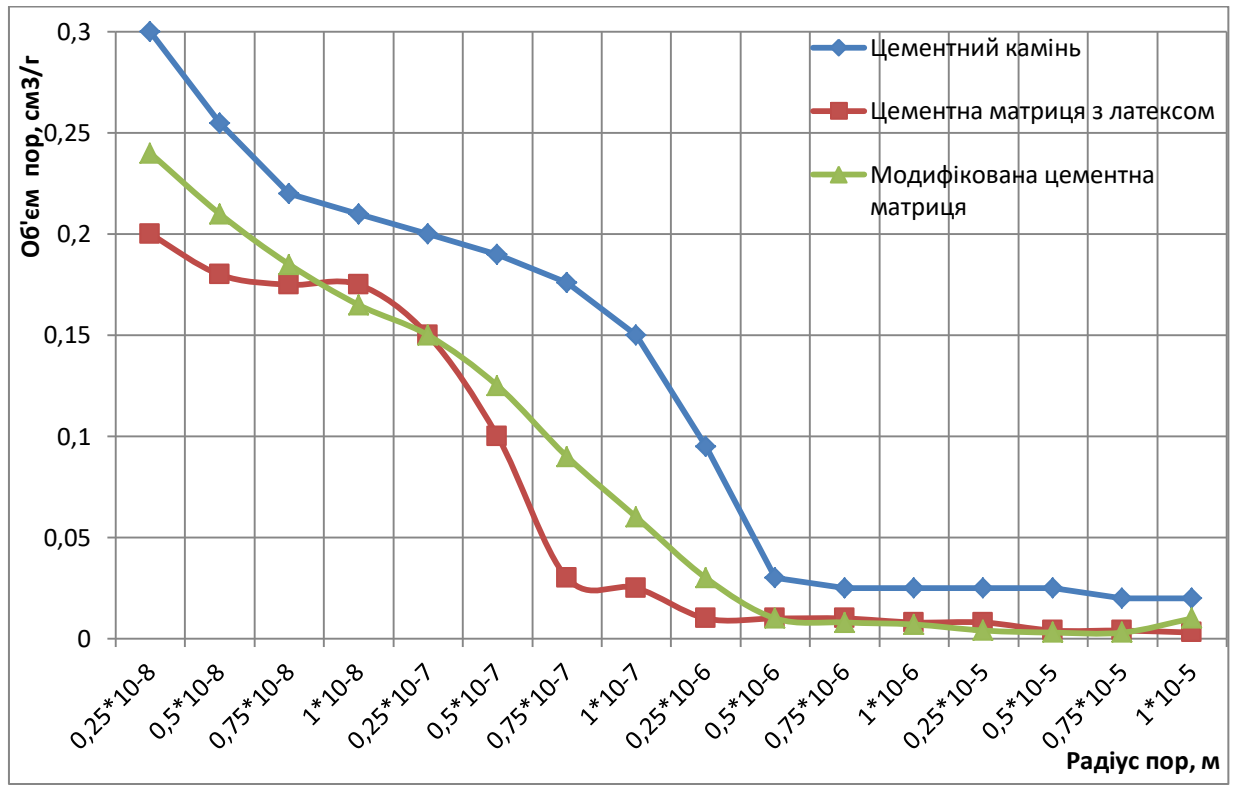


Рисунок 3.1. Інтегральна пористість цементної матриці у віці 28 діб

Хід кривих інтегральної пористості (див. рисунок 3.1) свідчить про зменшення об'єму пор при модифікуванні цементної матриці бетону. Розподіл пор за розмірами показує, що модифікування цементної системи призводить не тільки до зменшення загального об'єму пор, але також до зміни об'ємів пор певних розмірів. У зразках звичайного цементного каменю бетону значний об'єм макропор радіусами  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  м і перехідних пор радіусами  $10^{-8} \dots 10^{-7}$  м, які теоретично проникні для води, тобто служать шляхами фільтрації при експлуатації споруди у вологих умовах. При введенні латексу до складу бетонної суміші максимум пористості цементної матриці приходить на пори радіуса  $7 \cdot 10^{-8}$  м, а при модифікуванні ДЕГА -  $2 \cdot 10^{-8}$  м.

Експлуатація бетонних труб спеціального призначення здійснюється в

умовах агресивного впливу навколишнього середовища [162]. Для визначення впливу різних агресивних середовищ на бетон проведені дослідження поведінки зразків-розмірами 4x4x16 см при витримці у воді і розчині з концентрацією сульфатів 10 г/л. Зразки формувалися в один шар.

Встановлено, що модифікована цементна матриця бетону як повністю зануреного в мінералізовану воду, так і такого, що зберігався в зоні змінного рівня, представлений наступними гідратними новоутвореннями [48]: CSH (B) з дифракційними максимумами 3,02; 2,80;  $1,81 \cdot 10^{-10}$  м; тоберморитоподобними з дифракційними максимумами 3,52; 3,33; 3,02; 2,83; 2,50; 2,42; 2,27; 2,25; 2,14; 2,07; 2,00; 1,84; 1,67;  $1,62 \cdot 10^{-10}$  м; ксонотлітом з дифракційними максимумами 7,02; 4,30; 3,62; 3,25; 2,83; 2,70; 2,50; 2,36; 2,25; 2,04; 1,95; 1,84;  $1,70 \cdot 10^{-10}$  м; C<sub>2</sub>SH (C) з дифракційними максимумами 5,42; 3,80; 3,02; 2,79; 2,70; 2,56; 2,50; 1,91;  $1,81 \cdot 10^{-10}$  м; C<sub>2</sub>SH (B) з дифракційними максимумами 4,87; 4,09; 3,55; 3,02; 2,83; 2,79; 2,40; 2,27; 2,07; 1,97; 1,87; 1,81;  $1,77 \cdot 10^{-10}$  м; гідрогранатами з дифракційними максимумами 5,20; 4,50; 3,36; 2,29; 2,04; 1,73; 1,71; 1,67;  $1,59 \cdot 10^{-10}$  м.

Дифрактограми модифікованої цементної матриці бетону в різному віці, повністю занурених у воду, у віці 28 діб і більше демонструють істотне зменшення дифракційних максимумів вихідних клінкерних мінералів. Відзначено інтенсифікацію ліній низькоосновних гідросилікатів кальцію.

На термограмах модифікованої цементної матриці ендоефект при температурах 135 і 538° С свідчить про наявність C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>. Ендоефект при температурі 255° С відповідає дисоціації тоберморитоподібних новоутворень, а при температурі 478° С - розкладанню гідрогранатів. При температурі 538° С спостерігається дегідратація C<sub>2</sub>SH (B), а при температурі 542° С - C<sub>2</sub>SH(C) і C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>. Ендоефект з максимумом 810° С відповідає дисоціації ксонотліту. Екзоефекти CSH(B) незначні і перекриваються ендоефектами інших гідросилікатів кальцію [49].

Як впливає з результатів досліджень, у модифікованій цементній матриці бетону з часом зростає кількість низькоосновних гідросилікатних

фаз, спостерігається перекристалізація гідрогранатів у низькоосновні гідросилікати кальцію. У новоутвореннях модифікованої цементної матриці бетону вміст вільного гідроксиду кальцію не перевищує 5 %, що є необхідною умовою для отримання корозійностійкого матеріалу [163, 164].

При проведенні досліджень стійкості бетонних зразків у сульфатному середовищі з концентрацією  $\text{SO}_4^{2-}$  10 г/л контролювалася міцність зразків різної тривалості витримування в агресивному середовищі, а також вміст у них сульфатів. З урахуванням того, що поверхневий шар бетону піддається дії згинальних і розтягуючих напружень, разом з міцністю при стиску досліджено зміну міцності при згині зразків в умовах впливу агресивних середовищ. Результати досліджень представлені в таблиця 3.1 [47].

Таблиця 3.1 - Міцність при згині модифікованого бетону при витримуванні в сульфатному середовищі

| M <sub>ц</sub> , вид бетону |               | Міцність при згині, МПа |                          |         |        |         |
|-----------------------------|---------------|-------------------------|--------------------------|---------|--------|---------|
|                             |               | еталон<br>(28 діб)      | у сульфатному<br>розчині |         | у воді |         |
|                             |               |                         | 90 діб                   | 360 діб | 90 діб | 360 діб |
| 400                         | звичайний     | 4,2                     | 3,4                      | 3,1     | 3,6    | 3,3     |
|                             | модифікований | 4,8                     | 4,7                      | 4,4     | 4,8    | 4,5     |
| 500                         | звичайний     | 4,6                     | 3,6                      | 3,2     | 3,8    | 3,2     |
|                             | модифікований | 5,2                     | 5,3                      | 5,2     | 5,6    | 5,5     |



### 3.2 Вивчення комплексної фізико-хімічної модифікації бетонів підвищеної довговічності для спеціальних споруд

Для оцінки впливу хімічного модифікування на структуру і довговічність бетону труб спеціальних споруд необхідно дослідження пористості матеріалу. Г.І. Горчаковим [165] були виділені в тверднучому цементному камені три групи пор, що відрізняються за походженням, розміром, розташуванням у цементному камені і за їх впливом на водостійкість бетону:

1. Гелеві пори - найбільш дрібні -  $(15...40) \cdot 10^{-10}$  м, що утворюються при випаровуванні води. Вода в порах гелю практично не замерзає.

2. Контракційні пори, замкнуті, що утворюються при ущільненні матеріалу шляхом зменшення об'єму (цемент-вода) у процесі тверднення бетону, займають проміжне положення між гелевими і капілярними. Контракційні пори підвищують морозостійкість.

3. Капілярні пори -  $(1...50) \cdot 10^{-6}$  м утворюються випаровуваною водою в твердіючому матеріалі. Вода в них замерзає при звичайних умовах охолодження.

Зазвичай дослідники вдаються до визначення групової пористості матеріалу, але, на думку авторів [166...168], на процеси фільтрації і стійкість бетону впливають капілярні або седиментаційні пори.

Хімічне модифікування, як показали проведені [47...49] дослідження, сприяє підвищенню щільності бетону і створенню оптимальної порової структури.

Характеристики пор модифікованого бетону визначалися шляхом обчислення інтегральної пористості по градієнтах з обчисленням диференціальних характеристик (середнього радіусу і однорідності пор).

Випробування проводилися на зразках-кубах з ребром 10 см. Зразки тверднули в нормально-вологісних умовах і при тепловологісній обробці. Кінетика водопоглинання бетону характеризується збільшенням його маси в

часі. Водопоглинання характеризують криві графіка збільшень маси зразків у часі, описувані рівнянням

$$W_t = W_M \cdot \left[ 1 - E - \left( \frac{\bar{\lambda}}{\lambda t} \right) \cdot a \right], \quad (3.1)$$

де  $W_t$  - водопоглинання зразків за час  $t$ , %;

$W_M$  - водопоглинання зразків;

$t$  - час поглинання, год;

$\bar{\lambda}$  - показник середнього розміру капілярних пор;

$a$  - показник однорідності розмірів відкритих капілярних пор.

Кінетику водопоглинання визначали шляхом дискретного зважування висушених зразків. За результатами зважування обчислені абсолютні і відносні прирости маси в задані проміжки часу і побудовані графіки об'ємного водонасичення зразків (рисунок 3.2 і 3.3) [48, 49].

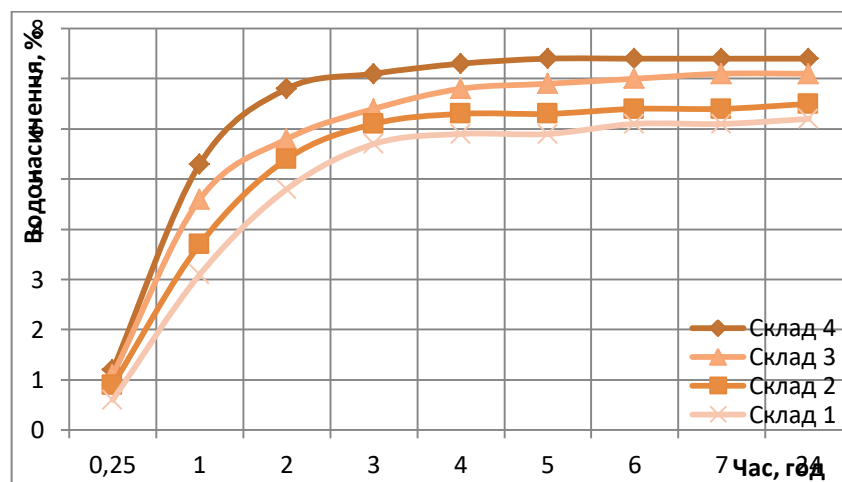


Рисунок 3.2. Кінетика водонасичення зразків модифікованого бетону, які піддані тепловій обробці, у віці 28 діб

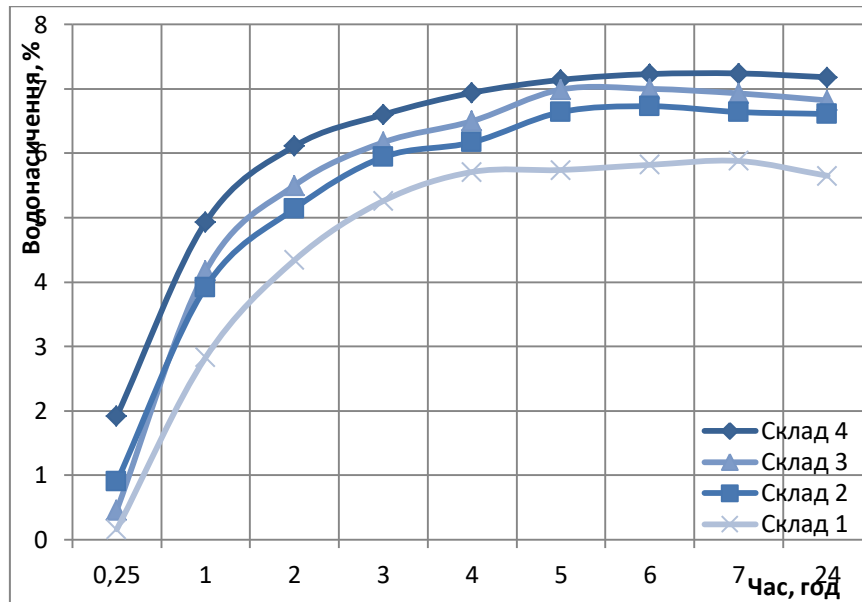


Рисунок 3.3. Кінетика водонасичення зразків модифікованого бетону нормального тверднення у віці 28 діб

Склади модифікованого бетону, використані в дослідженнях, наведені в таблиця 3.2.

Таблиця 3.2 - Склади модифікованого бетону

| №№<br>складів | Склад на заміс, кг |      |       |      | Склад на 1 м <sup>3</sup> бетону, кг |     |      |     |
|---------------|--------------------|------|-------|------|--------------------------------------|-----|------|-----|
|               | Ц                  | П    | Щ     | В    | Ц                                    | П   | Щ    | В   |
| 1             | 5,94               | 7,38 | 13,70 | 2,02 | 495                                  | 615 | 1142 | 168 |
| 2             | 5,74               | 7,46 | 13,88 | 1,96 | 478                                  | 622 | 1157 | 163 |
| 3             | 5,54               | 7,61 | 14,12 | 1,88 | 462                                  | 634 | 1177 | 157 |
| 4             | 5,44               | 7,70 | 14,29 | 1,85 | 453                                  | 642 | 1191 | 154 |
| 5             | 5,34               | 7,79 | 14,46 | 1,81 | 445                                  | 649 | 1205 | 151 |

За відносним водопоглинанням у моменти часу  $t_1=15$  хв і  $t_2=60$  хв за допомогою номограм визначали параметр  $W_m$ , а потім і істинний параметр  $W_t$ . Результати досліджень наведені в таблиця 3.3.

Таблиця 3.3 - Показники пористості модифікованого бетону

| №<br>п/п | Відносне водопоглинання<br>$W_t$ при $t$ , год |           | Допоміжний<br>параметр, $W_m$ | Середній<br>умовний<br>параметр пор,<br>$W_t$ | Однорідність<br>розмірів пор,<br>$\alpha$ |
|----------|--|-----------|-------------------------------|---|---|
|          | $t = 0,25$                                     | $t = 1,0$ |                               |   |   |
| 1        | 0,32   | 0,63      | 1,13                          | 1,20  | 0,78                                      |
| 2        | 0,22   | 0,61      | 1,04                          | 0,96  | 0,92                                      |
| 3        | 0,24   | 0,64      | 0,98                          | 1,14  | 0,90                                      |
| 4        | 0,27   | 0,63      | 1,02                          | 0,97  | 0,86                                      |
| 5        | 0,30   | 0,62      | 0,99                          | 0,95  | 0,83                                      |

Встановлено [47], що хімічна модифікація бетонної суміші змінює структурну пористість бетону, що твердне як в нормальних умовах, так і того, що підданий тепловологісній обробці.

Досліджуючи наведені експериментальні дані (див. рисунок 3.2, 3.3), можна зробити висновок, що структурна пористість ( $V$ ) у модифікованому бетоні при нормальних умовах тверднення зменшується на 21...26 % у порівнянні з контрольними зразками звичайного бетону. Умовні радіуси пор у модифікованому бетоні мають високу однорідність ( $\alpha = 0,9$ ). Це можна пояснити тим, що дрібнодисперсні частинки модифікатора заповнюють поровий простір між зернами цементу і дрібним заповнювачем і сприяють створенню оптимальної порової структури. До того ж хімічний модифікатор знижує водопотребу бетонної суміші на 12...17 %.

За результатами розрахунків побудовані графіки (рисунок 3.4), з яких видно, що найбільшою щільністю володіють зразки модифікованого бетону з хімічними модифікатором в кількості 1,5 % від маси цементу.

Проведено дослідження мікроструктури модифікованого бетону, підданого виброударно-імпульсному пресуванню [5]. Збільшення щільності модифікованого бетону і компактності його упаковки спостерігається на рівні мезоструктур, особливо на субмікроструктурному рівні.

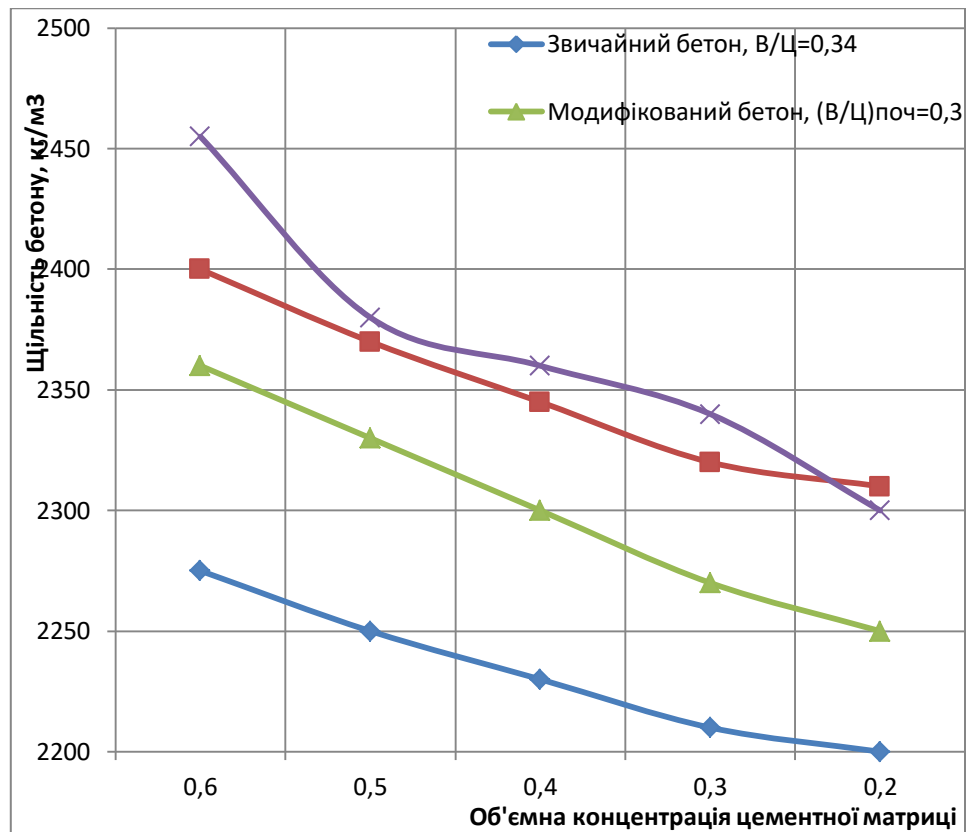


Рисунок 3.4 Залежність щільності бетону від об'ємної концентрації цементної системи

При цьому збільшення щільності, як правило, супроводжується зростанням ступеня гідратації в'язучого і перерозподілом мікропористості цементної матриці. Сукупність перерахованих властивостей бетону і його модифікація є результатом модифікації властивостей бетону за рахунок віджимання надлишкової води замішування. Проведені мікроструктурний і електронно-мікроструктурний аналізи показали істотні відмінності властивостей бетонів звичайного вібрування і імпульсного гіперущільнення. Ці відмінності поширюються також на кінетику фізико-хімічного структуроутворення. Останні положення доводяться за допомогою рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів цементного каменю, відібраного з матеріалу виготовлених труб.

Збільшення кількості новоутворень дрібнокристалічної структури сприяє створенню щільної і міцної структури бетону. Збільшення кількості гідратних фаз йде, у першу чергу, за рахунок збільшення кількості

гідросилікатів кальцію тоберморитового типу, що є основним носієм міцності.

Зіставлення отриманих даних свідчить про створення сприятливих умов структуроутворення в бетоні віброударно-імпульсного пресування. Наступна частина бетону - цементна матриця - за всіма наведеними даними відрізняється високою щільністю, а також високим ступенем перебігу реакцій гідратації в'язучого. Цементне тісто витісняє газову фазу на поверхню заповнювача, що призводить до утворення цементної матриці з мікрокапілярною структурою. Загальний обсяг пор в модифікованому бетоні зменшився майже в п'ять разів (пор. 11,8 і 2,6 %). Об'ємна частка пор у цементній матриці бетону визначалася на шести полях для кожного зразка при збільшенні  $\times 1000$ . Розміри полів  $0,5 \times 0,5$  мм і  $1,2 \times 1,2$  мм.

Результати визначення об'ємної частки пор в цементній матриці бетону наведені в таблиця 3.4. Як впливає з дослідних даних, наведених в табл. 4.4, змінювалася як загальна об'ємна частка пор, так і характер їх розподілу по визначальних діаметрах.

Встановлено, що частка пор  $14...18 \cdot 10^{-7}$  м у модифікованому бетоні збільшилася, а частка пор більшого розміру істотно зменшилася.

Таблиця 3.4 - Об'ємна частка пор в цементній матриці бетону і лінійний розподіл пор за розмірами

| Вид бетону    | Об'ємна частка пор, % | Довжина хорд, одержаних при перетині пор, $10^{-7}$ м, по розмірах, % |     |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |
|---------------|-----------------------|---|-----|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
|               |                       | 2,6   | 42  | 48   | 58   | 71   | 82   | 91   | 98   | 127  | 156 | 164 | 181 |
| Звичайний     | 11,8                  | 1,9   | 4,3 | 4,1  | 4,9  | 6,1  | 8,6  | 27,2 | 21,3 | 13,2 | 8,1 | 2,7 | 1,6 |
| Модифікований | 2,6                   | 5,4   | 8,2 | 14,4 | 21,2 | 18,2 | 11,3 | 8,9  | 7,2  | 3,8  | 3,7 | 2,6 | 1,8 |

### 3.3 Міцність гіперущільнених бетонів

Найбільш важливою властивістю бетонної суміші є легкоукладальність, тобто здатність суміші розтікатися і приймати задану форму, зберігаючи при цьому монолітність і однорідність [169...173].

Основний вплив на легкоукладальність бетонної суміші чинить витрата води і, частково, витрата цементу. Легкоукладальність визначається рухливістю бетонної суміші в момент заповнення форми і пластичністю, тобто здатністю деформуватися без розриву суцільності.

У процесі вібрування і пресування бетонної суміші, укладеної в форму, змінюється загальний об'єм суміші до тих пір, поки тиск не урівноважиться силами опору. Деформація бетонної суміші або, що більш точно, свіжоукладеного бетону при будь-яких способах ущільнення, в тому числі вібропресуванням, розділяється на пружні (оборотні) і залишкові (необоротні) деформації [174...176]. Залишкові деформації при вібропресуванні виникають внаслідок віджиму води і перерозподілу фракцій заповнювача.

Залишкова деформація складає деяку частину повної. Величина її при одному і тому ж складі бетонної суміші залежить від форми і розмірів пресованого зразка [177, 178]. Примітним є при цьому те, що після досягнення певного пресуючого тиску для свіжоукладеної бетонної суміші будуть характерні тільки пружні деформації. Так, автор [179] у процесі проведення експериментів встановив, що при тиску 2,2 МПа модулі пружності складових бетонної суміші вживаються у такому значенні: для цементного тіста -  $0,16 \cdot 10^4$  МПа, заповнювача -  $4,5 \cdot 10^4$  МПа і повітря - 3 МПа. Після досягнення статичного тиску 2,2 МПа суміш проявляла тільки пружну деформацію. Це свідчить про те, що до моменту досягнення зазначеного тиску закінчилося відносне переміщення заповнювачів, тобто вони розташувалися найбільш компактно.

Отримання високоміцного бетону віброударним пресуванням

досягається за рахунок щільного заповнення міжзернового простору цементним тістом і розчином з одночасним витісненням бульбашок повітря, віджиму частини вільної води за межами ущільненої суміші. При невдалому підборі складу бетонної суміші може утворитися жорсткий, практично нестисливої каркас із зерен заповнювача.

У бетонної суміші стисливим елементом є цементне тісто. Для придбання здатності деформуватися під дією нормальних сил необхідно, щоб цементне тісто покривало всі зерна заповнювача і займало порожнечу між ними. Витрата цементу і складових для дослідження впливу складу суміші на ефективність її ущільнення визначалася у відповідності з інструкцією [180] і керівництвом [181].

Для отримання бетону максимальної міцності на портландцементі без добавки активністю 40 МПа, з піском середньої крупності щільністю  $\rho_p=2,67$  кг/дм<sup>3</sup> і щебенем з найбільшою крупністю 20 мм потрібно оптимізувати склад бетонної суміші. У таблиця 3.5 приведена частина складів суміші з В/Ц від 0,30 до 0,38.

Таблиця 3.5 - Вплив способів формування на міцність бетону

| №<br>№ | Початк<br>ове<br>В/Ц | Витрата матеріалів на<br>1 м <sup>3</sup> бетону, кг |     |      | Режим<br>віброущільн<br>ення | Кількість<br>віджатої<br>води, % | Міцність при<br>стиску,<br>МПа |
|--------|----------------------|--|-----|------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|        |                      | Ц  | П   | Щ    |                              |                                  |                                |
| 1      | 0,30                 | 485  | 586 | 1165 | 1                            | 12,9                             | 72                             |
|        |                      |  |     |      | 2                            | 13,8                             | 73                             |
|        |                      |  |     |      | 3                            | 14,7                             | 76                             |
| 2      | 0,32                 | 470  | 563 | 1198 | 1                            | 16,1                             | 72                             |
|        |                      |  |     |      | 2                            | 16,8                             | 72                             |
|        |                      |  |     |      | 3                            | 17,2                             | 76                             |
| 3      | 0,34                 | 430  | 615 | 1215 | 1                            | 18,1                             | 67                             |
|        |                      |  |     |      | 2                            | 18,4                             | 69                             |
|        |                      |  |     |      | 3                            | 19,1                             | 72                             |
| 4      | 0,36                 | 400  | 594 | 1272 | 1                            | 19,7                             | 61                             |
|        |                      |  |     |      | 2                            | 20,4                             | 64                             |



|   |      |     |     |      |   |      |    |
|---|------|-----|-----|------|---|------|----|
|   |      |     |     |      | 3 | 20,9 | 69 |
| 5 | 0,38 | 385 | 586 | 1253 | 1 | 21,8 | 62 |
|   |      |     |     |      | 2 | 22,9 | 65 |
|   |      |     |     |      | 3 | 24,1 | 66 |

З розрахункових складів виготовлено дві серії бетонних зразків діаметром і висотою 150 мм: перша серія бетонних зразків була ущільнена вібруванням протягом 5 хв з амплітудою 0,4...0,6 мм, частотою 50 Гц, при віброущільненні фільтрація води незначна; друга - після 2 хв вібрації ущільнювалася віброударним пресуванням протягом 8 хв. Віброударне пресування проводилося при трьох режимах: 1 - тиск від 0 до 20 МПа підвищувався протягом 3 хв; 2 - те ж, протягом 5 хв; 3 - те ж, протягом 8 хв [5].

Для встановлення режиму підйому тиску віджату воду збирали в мірний посуд. При цьому було виявлено, що кількість віджатої води при віброударному пресуванні з режимом підйому тиску від 0 до 20 МПа протягом 8 хв на 26 % більше, ніж при віброударному пресуванні суміші з режимом підйому тиску від 0 до 20 МПа протягом 3 хв (див. таблицю 3.5). Численними дослідженнями [182...187] встановлено, що ступінь віджиму надлишкової води замішування при віброударному пресуванні залежить від вихідного її вмісту в бетоні, від витрати цементу, початкового об'єму пустот суміші і інтенсивності ущільнення, рис. 4.6, а найбільший ступінь стиснення відповідає тиску від 3 до 7 МПа.

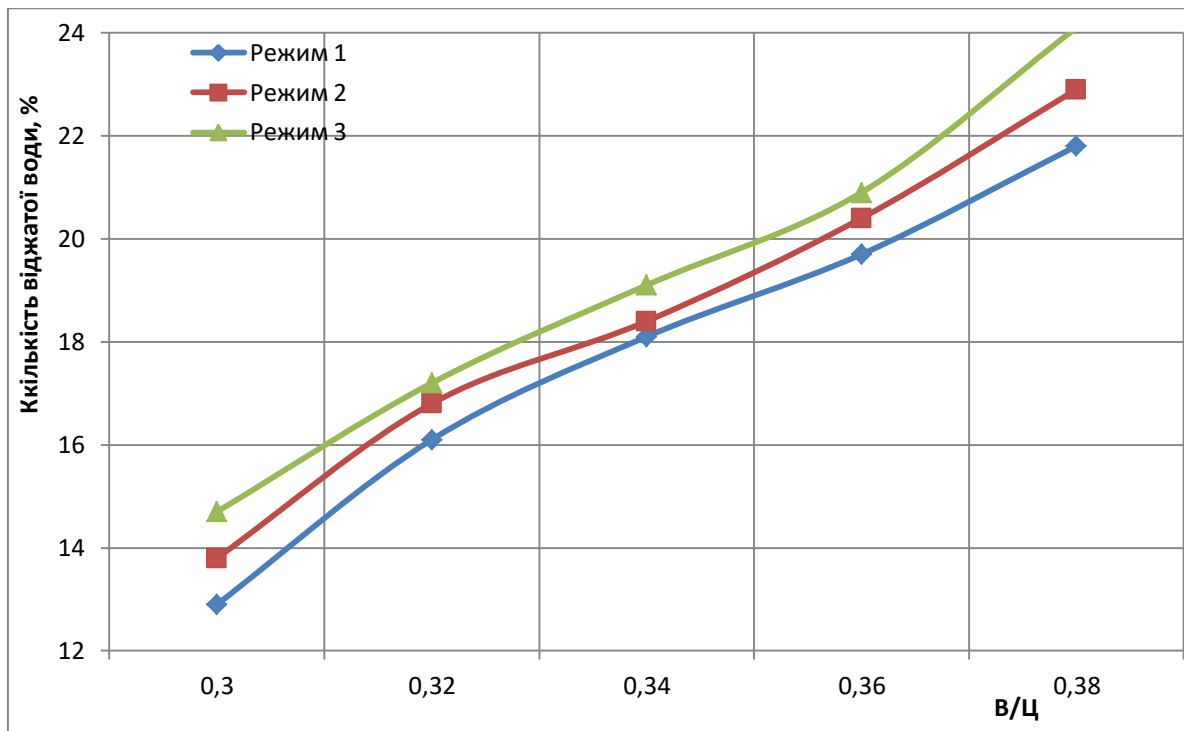


Рисунок 3.5 - Кількість віджатої води в залежності від режимів ущільнення бетонної суміші

Аналіз дослідних даних, наведених в табл. 4.5, дозволяє зробити висновок, що міцність модифікованого бетону, як і звичайного бетону, залежить від значення В/Ц. У звичайному бетоні це значення  $(В/Ц)_{поч}$ , а в модифікованому бетоні -  $(В/Ц)_{ост}$ . Залежності міцності модифікованого і звичайного бетону від В/Ц наведені на рис. 4.7. Наведені дані свідчать про суттєву відмінність залежності  $R_6$  від В/Ц для високоміцних бетонів різних типів формування. Звичайний і модифікований бетон в інтервалі В/Ц від 0,38 до 0,29 збільшують свою міцність приблизно в 1,4 рази, змінюючись майже лінійно. Модифікований бетон в інтервалі В/Ц, значення якого практично знаходяться в інтервалі значень В/Ц нормальної густоти - 0,29...0,26 - також збільшує міцність на 67...71 %.

Характер залежності міцності модифікованого бетону в зазначеному інтервалі В/Ц лінійний (див. рисунок 3.2). Слід зазначити, що коефіцієнт приросту міцності  $(R_{max} - R_{min}) / [(В/Ц)_{max} - (В/Ц)_{min}]$  дорівнює 233.

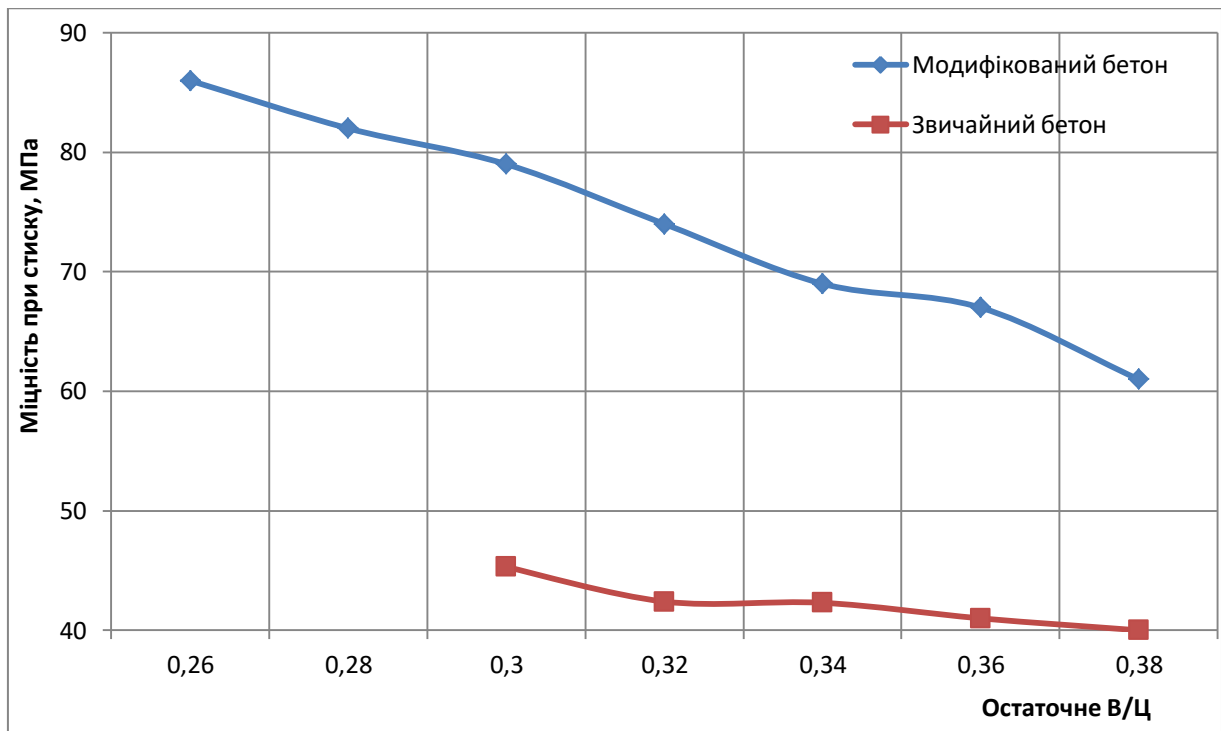


Рисунок 3.6 - Залежність міцності високоміцних бетонів від залишкового водоцементного відношення (портландцемент М 500)

Аналогічно для віброударно- і віброущільненого бетонів це значення дорівнює 50. Очевидно, що фізична модифікація бетону призводить до якісно нового механізму міцнісного структуроутворення, що характеризується співвідношенням коефіцієнтів міцності  $233/50 \approx 4,7$  рази.

Високі значення міцності гіперущільнених бетонів зажадали також структурного аналізу відповідно до членуванням бетону. У цьому випадку міцність бетону визначалася в залежності від міцності цементного каменю і складових розчину бетону (рисунок 3.7).

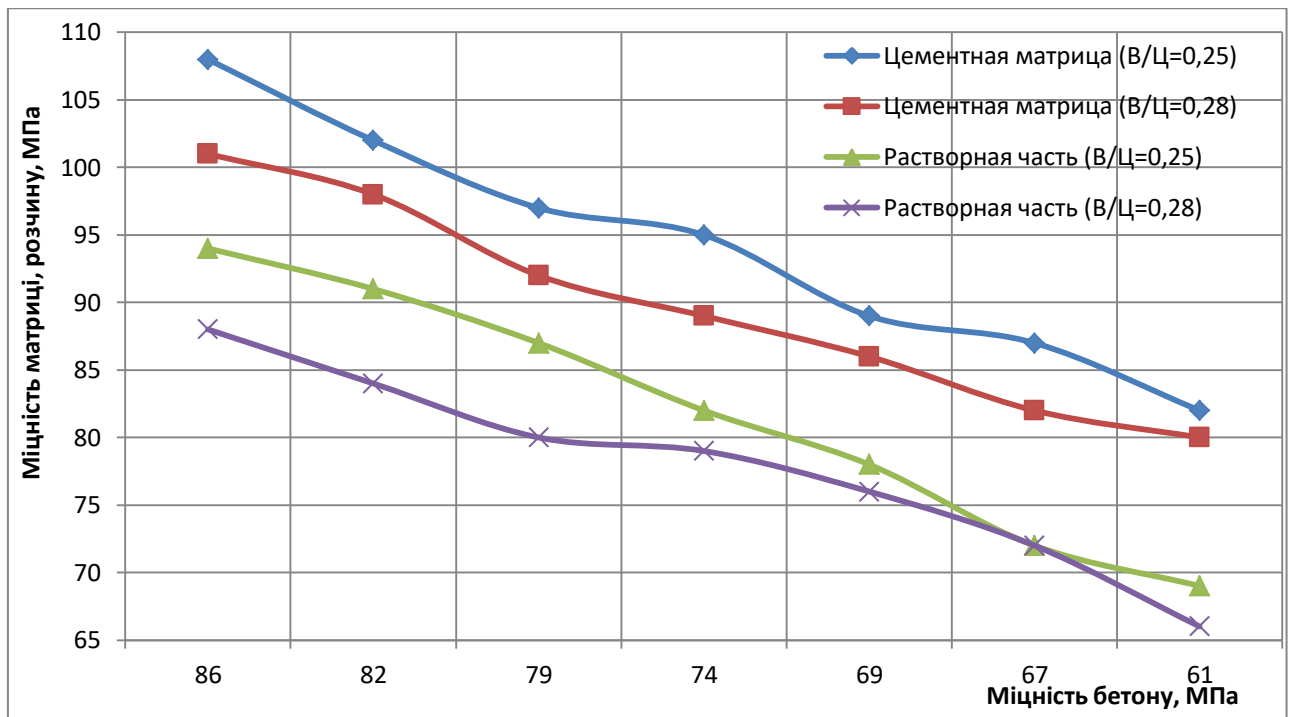


Рисунок 3.7 - Залежність міцності модифікованого бетону від міцності цементної матриці і розчину бетону

На рисунку 3.8 і 3.9 представлені результати випробувань звичайного і модифікованого бетону і його структурних складових. Вид і форма кривої залежали від багатьох факторів: міцності бетону і його віку, властивостей складових бетону, впливу параметрів фізичної модифікації бетонної суміші. Залежно від перелічених чинників змінюється також співвідношення пружних ( $\varepsilon_y$ ) і пластичних ( $\varepsilon_n$ ) компонентів деформації.

Аналіз графіків  $\sigma$ - $\varepsilon$ , побудованих за експериментальними даними [48, 49], показує, що при малих напруженнях величина пластичної деформації в порівнянні з пружною незначна. У зразків звичайного бетону ділянка, де можна знехтувати пластичними деформаціями, за даними [188, 189], знаходиться в інтервалі навантажень до  $0,15R_{np}$ . У модифікованого бетону величина пластичних деформацій ще менше, і нею можна знехтувати при напруженнях  $\sigma \leq 0,2 R_{np}$ . При  $\sigma \leq 0,2 R_{np}$  співвідношення  $(\varepsilon_n/\varepsilon) \cdot 100$  менше 10 %.

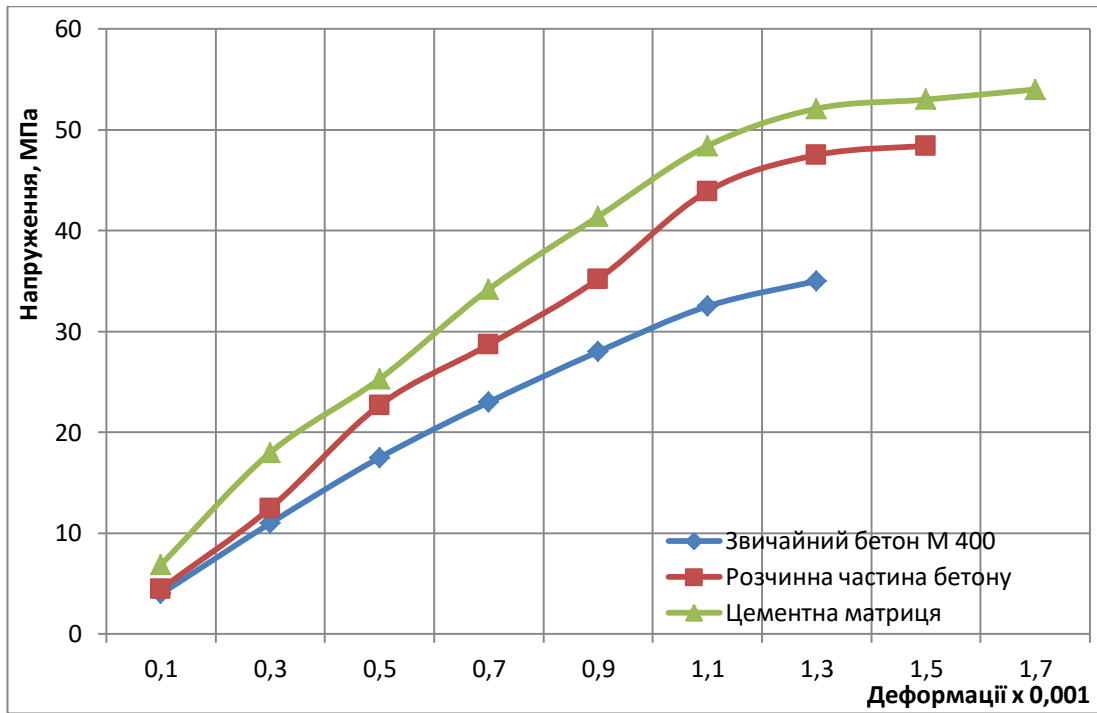


Рисунок 3.8 - Наростання деформацій зразків звичайного бетону зі збільшенням напруження

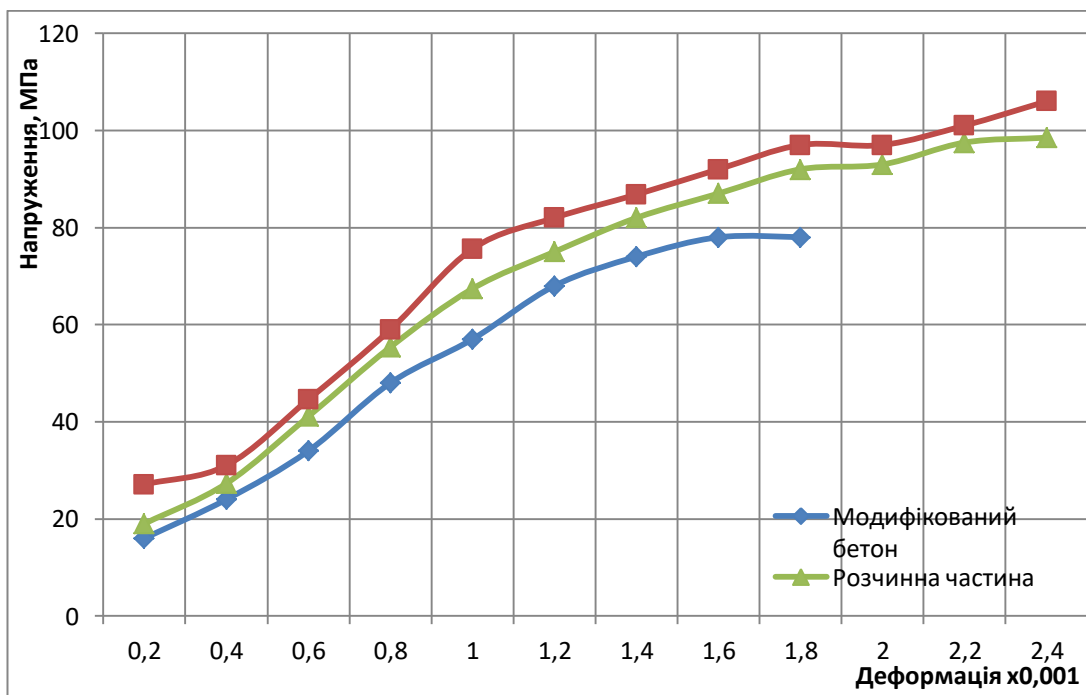


Рисунок 3.9 - Залежність деформацій від величини напружень у призмах модифікованого бетону

Можна, можливо прийняти, що величина пружних деформацій модифікованого бетону близька до 0,65 при  $\sigma \leq 0,2 R_{np}$ . Співвідношення міцності бетону при розтягу і стиску наведені в табл. 4.6.

Таблиця 3.6 - Співвідношення міцності бетону при стиску і розтягу

| Вид бетону    | Позначення                        | $(В/Ц)_{поч}/(В/Ц)_{ост.}$ |            |            |            |            |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|------------|
|               |                                   | 0,30/0,273                 | 0,32/0,271 | 0,34/0,280 | 0,36/0,283 | 0,38/0,291 |
| Звичайний     | $\overline{R}_o$                  | 43,0/-                     | 41,2/-     | 40,0/-     | 40,9/-     | 40,8/-     |
|               | $\overline{R}_p$                  | 4,7/-                      | 4,2/-      | 4,0/-      | 4,0/-      | 3,8/-      |
|               | $\overline{R}_o / \overline{R}_p$ | 9,15                       | 9,8        | 10,0       | 10,23      | 10,73      |
| Модифікований | $\overline{R}_o$                  | 79,7                       | 82,3       | 83,2       | 82,7       | 78,6       |
|               | $\overline{R}_p$                  | 16,2                       | 16,4       | 15,1       | 14,3       | 11,1       |
|               | $\overline{R}_o / \overline{R}_p$ | 4,92                       | 5,02       | 5,51       | 5,78       | 7,08       |

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що найбільша міцність бетону забезпечується при  $(В/Ц)_{ост}$ , близькому до нормальної густоти цементного тіста і використанні складів бетонної суміші з витратою цементу, що на 10...12 % перевищує мінімальну витрату в'язучого, що забезпечує оптимальні умови деформування, гіперущільнення і модифікації суміші.

2. Запропонований комплексний спосіб гіперущільнення і модифікації бетонної суміші дозволяє збільшити міцність бетону в 2...2,2 рази у порівнянні з міцністю віброущільненого бетону з однаковим початковим значенням  $В/Ц$ .

3. Співвідношення між міцністю гіперущільненого бетону і  $(В/Ц)_{ост}$  носить лінійний характер, однак, тангенс кута нахилу залежності  $R_b - (В/Ц)_{ост}$  у 2 рази більше аналогічного параметра віброущільненого бетону.

### Список використаних джерел

1. Широков В. С. Железобетонные трубы и перспективы их производства. *Бетон и железобетон*. Москва : НИИЖБ. 2004. № 1. С. 25-27.
2. Андреев А. Г. Новая технология изготовления безнапорных ребристых труб. *Промышленное и гражданское строительство*. М. : 2001. №7. С. 48-49.
3. ГОСТ 6482-88 Трубы железобетонные безнапорные. Технические условия. Москва : Изд-во стандартов, 1989. 78 с.
4. Балсон Ф. С. Заглубленные сооружения: статическая и динамическая прочность. Москва : Стройиздат, 1991. 239 с.
5. Хасанов Б.Б. Теоретические и экспериментальные основы производства бетонных труб по виброударной технологиию. Ташкент : Мехнат, 1996. 187 с.
6. Керкемайер К. Критерии выбора материала для сточных канализаций. *Международное бетонное производство*. 2007. № 4. С. 37-51.
7. Шепелевич Н. И. Новые конструктивные решения и технологии производства железобетонных безнапорных труб. *Строительная наука и техника*. 2007. № 5 (14). С. 46-51.
8. Вандоловский А.Г., Юнис Б.Н. Ирригационные трубопроводы из модифицированного бетона. *Науковий вісник будівництва*. Харків: ХДТУБА. 2010. № 58. С. 206-212.
9. Shishkin A., Shishkina A. Study of the effect of micellar catalysis on the strength of alkaline reactive powder concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 3/6 (93). С. 46 - 51. (ВиДання включено До міжнародної наукометричної бази Scopus)
10. Дрозд Г. Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация. ИЭП НАНУ. Донецк: б.и., 2000. 260 с.



11. Вандоловский А.Г., Юнис Б.Н. Перспективы применения бетонных труб взамен железобетонных для оросительных систем. Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, 2008. № 48. С. 366-370.
12. Шилин А. А. Состояние коллекторов и канализационных сетей Москвы и Украины. *Подземное пространство мира*. 1995. № 3. С. 109-110.
13. Иванов Ф. М. Долговечность бетонных и железобетонных коллекторов. *Бетон и железобетон*. 1989. № 12. С. 32-33.
14. Иванов Ф.М. О сроках службы железобетонных коллекторов. *Бетон и железобетон*. 1992. № 2. С.25-26.
15. Schmidt M. Ultra-Hochfester Beton: Perspektive fur die Betonfertigteiling industrial. *Betonwerk+Fertigtal-Technik*. 2003. № 3. S. 16-29.
16. French W.J. Determination of the ratio of pfa to Portland cement in hardened concrete. *Concrete*. 1992. May/June. P. 43-45.
17. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова А.И. Микробная коррозия и ее возбудители. Киев: Наук, думка, 1981. 288 с.
18. Гуревич Э.А. Химическая стойкость материалов. Саратов: Изд-во СПИ, 1980. 80 с.
19. Гончаров В.В. Гидротехнические бетоны. Киев: Будівельник, 1978. 152 с.
20. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. М. : Стройиздат, 1968. 235 с.
21. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. Москва : Стройиздат, 1961. 645 с.
22. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Москва : Стройиздат, 1980. 536 с.
23. Читаишвили Т.Г. Повышение долговечности подземных бетонных сооружений. *Бетон и железобетон*. 1983. № 8. С. 16-19.

24. Торвальдсон Т. Солестойкость растворов и бетонов. *Тр. III Международного конгресса по химии цемента*. Москва : Госстройиздат. 1958. С. 128-136.
25. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. Москва : Стройиздат, 1974. 191 с.
26. Бабушкин В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа. Харьков : Высш. шк., 1989. 167 с.
27. Волконский В.В., Макашев С.Д., Штейерт Н.П. Технологические, физико-механические и химические исследования цементных материалов. Ленинград : Стройиздат, 1972. 144 с.
28. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющийся и напрягающийся цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. Москва : Стройиздат, 1971. 195 с.
29. Булатов А.И. Основы физико-химии промывочных жидкостей и тампонажных растворов. Москва : Недра, 1988. 268 с.
30. Ржаницын Б.А. Химическое закрепление грунтов в строительстве. Москва : Стройиздат, 1986. 238 с.
31. Hewey A. Herbert, Menzie D.E. Polymer solution flaw in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.* 1998. Vol. 10. No 2. P. 111-118.
32. Ивянский Г.Б., Белевич В.Б. Механизированная заделка стыков сборных железобетонных конструкций. Москва : Стройиздат, 1981. 231 с.
33. Treese R.A., Jirsa J.O. Bond Strength of Epoxy-Coated Reinforcing Bars. *ACI Materials Journal*. 1989. Vol. 86. No 2. P. 167-174.
34. Технология цементационных работ в гидротехническом строительстве. Ред. кол.: Б. Г. Картелев и др. *Сб. научн. тр. ВНИИГ*. Ленинград : Энергоатомиздат. 1984. С. 71-76.
35. Дмитриевский В.И. Подводное бетонирование – один из прогрессивных способов ремонта морских гидросооружений. *Сб. научн. трудов «Гидротехника»*. Москва : Морской транспорт. 1961. Вып. 1. С. 35-61.

36. Залунин В.Ф., Тянь Р.Б. Проблемы управления строительством в условиях рынка. – Днепропетровск, 1996. 36 с.
37. John M. Hooks. HPS bridges for the 21-st century. *Bridge Views*. 1999. Issue No. 6. P. 1-3.
38. Методические указания по технологии и механизации работ при строительстве и ремонте, усилении конструкций нанесения бетонной смеси методом торкретирования. Москва : ТНИИОНТП, 1986. 36 с.
39. Методические рекомендации по производству бетонных работ по способу пневмобетона. Москва : ТНИИОМТП, 1983. 43 с.
40. Осауленко В.Т. Проектирование и защита производственных зданий в особых условиях. Киев : Будівельник, 1984. 176 с.
41. Жинкин Г.Н. Электрохимическое закрепление грунтов в строительстве. Москва : Стройиздат, 1976. 307 с.
42. Александрян Э.П. Восстановление и усиление бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений методом инъектирования полимеррастворов. *Экспресс-информация*. ЦНТИ, 1993. № 14. 22 с.
43. Мчедлов-Петросян О.П., Вандоловский А.Г., Ладыженский В.Н. Бетонные трубы для водохозяйственного строительства, Москва : Стройиздат, 1981. 96 с.
44. Попов А.Н. Бетонные и железобетонные трубы. Москва : Стройиздат, 1993. 269 с.
45. Соломатов В.И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. Москва: Стройиздат, 1988. 346 с.
46. Повышение долговечности бетонов транспортных сооружений. *Труды МИИТа*. Москва : Изд. МИИТа, 1982. 115 с.
47. Ивянский Г.Б. Транспорт строительных растворов по трубам. Москва : Стройиздат, 1977. 167 с.
48. Руденко Н.Н. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами. Днепропетровск : Арт-Пресс, 1999. 260 с.
49. Rudenko, N. The Development of Conception of New Generation

Concretes. *TEKA Kom. Mot. I Energ. Roln.* Lublin : OL PAN. 2010. Vol. XV. P. 128–133.

50. Rudenko, N. Technology of shotcreting based on activated binder. *Teka Kom. Mot. i Energ. Roln.* Lublin : OL PAN. 2014. Vol. 14. № 1. P. 222–228.

51. Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. Математические модели процессов коррозии бетона. Москва : ИИЦ «Тимр», 1996. 104 с.

52. Баженов Ю.М., Брынзин В.А., Зазимко В.Г., Заяц Ю.Л. Методика количественной оценки микроструктуры бетона. Днепропетровск, ДИИТ, 1994. 27 с.

53. Ребиндер П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ. *Тр. совещания по химии цемента.* Москва : Промстройиздат. 1956. С. 125-138.

54. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества. Москва : Знание, 1961. 46 с.

55. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. Москва : Стройиздат, 1973. 207 с.

56. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества, их значение и применение в нефтяной промышленности. *Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия.* Избр. тр. Москва : Наука. 1978. С. 348-356.

57. Поверхностно-активные вещества. Под ред. А.А. Абрамзона. Москва: Химия, 1979. 376 с.

58. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. Ташкент : ФАН, 1975. 197 с.

59. Глекель Ф.Л., Копп Р.З., Ахмедов К.С. Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами. Ташкент : ФАН, 1986. 224 с.

60. Глекель Ф.Л. Гидратационное структурообразование. Основы его регулирования с помощью добавок. *Успехи коллоидной химии*. Ташкент : ФАН, 1978. С. 191-198.

61. Тарнаруцкий Г.М. Влияние гидрофобизирующих добавок на гидратацию портландцемента. *Шестой Международный конгресс по химии цемента*. Москва : Стройиздат. 1976. Т. 2. Ч. 2. С. 93-99.

62. Иванов Ф.М. Добавки в бетоны и перспективы применения суперпластификаторов. *Бетоны с эффективными суперпластификаторами*. Москва : НИИЖБ, 1979. С. 6-20.

63. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. Москва : Стройиздат, 1979. 125 с.

64. Запорожец И.Д. О механизме пластифицирующего действия поверхностно-активных добавок к бетону. *Добавки к гидротехническим бетонам*. Москва : Энергия. 1996. Вып. 118. С. 15-19.

65. Шишкіна О.О. Вплив виду цементу на властивості пінобетону, модифікованого комплексною добавкою. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2012. Вып. 47, ч. 1. С. 385-389.

66. Вавржин Ф. Влияние химических добавок на процессы гидратации и твердения цемента. *Шестой Международный конгресс по химии цемента*. Москва : Стройиздат. 1976. Т. 2. Ч. 2. С. 6-11.

67. Nyland E.J. Admixtures for concrete. *Concrete international*. 1981. Vol. 3. N 5. P. 24-52.

68. Тарнаруцкий Г.М., Юдович Б.Э., Кравченко И.В. О природе гидрофобности портландцемента. *Сб. научных тр. ВНИИцем. пром.* М. 1984. С. 134-146.

69. Ахвердов И.Н., Данилевский А.К. Фенольный пластификатор для бетона. *Бетон и железобетон*. 1986. № 2. С. 27-28.

70. Батраков В.Г., Иванов Ф.М., Силина Е.С. Применение суперпластификаторов в бетоне. *Строительные материалы и изделия*. Реф. инф. Москва : ВНИИС. 1988. Вып. 2. Сер. 7. 59 с.

71. Силина Е.С., Жигулев Н.Ф., Воровков А.А. Влияние качества суперпластификатора С-3 на его эффективность в бетонах и растворах. *Бетоны с активными модифицирующими добавками*. Москва : НИИЖБ, 1985. С. 84-92.

72. Мишутин А. В., Смолянец В. В., Кровяков С. А. Применение цементобетонных покрытий для городских улиц и магистрали «Север - Юг». *Вісник ОДАБА*, 2013. Вип. № 52. С. 176-182.

73. Трофимов Б. Я., Крамар Л. Я. Роль направленного структурообразования гидратных фаз в повышении сульфатостойкости цементов. Проблемы строительного материаловедения и новые технологии. Ч. 1 *Фундаментальные проблемы строительного материаловедения*. - Белгород. 1995. С. 66-70.

74. Казимагомедов И. Э., Шептун С. Ю. Влияние микронаполнителей на усадочные деформации растворов для наливных полов. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. Харків: УкрДУЗТ, 2016. № 159. С. 57-63.

75. Сохошко Е. В., Зайченко Н. М. Самоуплотняющийся бетон в современном монолитном домостроении. *Вісник Донбас. держ. акад. будівниц. і архітект. «Сучасні будівельні матеріали»*. Макіївка, 2009. Вип. 1 (75). С. 112-116.

76. Feldman R.F. Pore Structure, Permeability and Diffusivity as Related to Durability. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, September 22-27. 1986. P. 1-21.

77. Markovic I. High-Performance Hybrid-Fiber Concrete. Development and Utilisation. DUP Science. The Netherlands, 2006.

78. Peter J. M. Bartos & Wenzhong Zhu. Effect of Microsilica and Acrylic Polymer Treatment on the Ageing of GRC. *Cement & Concrete Composites*. 1996. Volume 18. Issue 1. P. 31-39.

79. Alhozaimy A. M., Soroushiad P. & Mirza F. Mechanical Properties of Reinforced Concrete and Materials Polypropylene Fiber the Effects of Pozzolanic. *Cement & Concrete Composites*. 1996. Volume 18. Issue 2. P. 85-92.

80. Грушко И. М., Кондратьева И. Г., Толмачев С. Н. Влияние пылевидных фракций песка на поровую структуру бетона. Строительные материалы и конструкции, 1989. № 3. С. 37-38.

81. Добшиц Л. М., Портнов И. Г., Соломатов В. И. Морозостойкость бетонов транспортных сооружений. Москва : МИИТ, 1999. 236 с.

82. Шейкин А. Е., Чеховский Ю. В., Бруссер М. И. Структура и свойства цементных бетонов. Москва : Стройиздат, 1979. 344 с.

83. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. Киев: Оранта, 2004. 301 с.

84. Toshio H. Influence of curing conditions on the compressive strength and the modulus of elasticity of concrete, especially in case of drying. Cem. Accos. Jap. Rev. 13th Gen. Meet. Techn. Sess. Tokyo, 1976. P. 190-192.

85. Jeffrey J. Thomas, Hamlin M. Jennings. Changes in the size of pores during shrinkage (or expansion) of cement paste and concrete. Cement and Concrete Research. 2003. № 33. P. 1897-1900.

86. Толмачов С. М., Беліченко О. А., Захаров Д. С. Дослідження впливу повітроутягування на міцність дорожніх бетонів. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури, Одеса, 2017. Вип. 68. С. 96-101.

87. Толмачев С. Н., Бражник А. В. Снижение прочности бетона при введении воздухововлекающих добавок в бетонную смесь. Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение: сб. трудов III Всероссийской научно-практической конференции (Якутск, 3 - 4 марта 2014 г.) / Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова. Якутск, 2014. С. 369-373.

88. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Влияние вовлеченного воздуха на свойства дорожных бетонов и фибробетонов. Строительные материалы, 2017. № 1-2. С. 68-72.

89. Sabir B. B. Mechanical Properties and Frost Resistance of Silica Fume Concrete. Cement & Concrete Composites. 1997. Volume 19. Issue 4. P. 285-294.

90. Chatterji S. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents. *Cement & Concrete Composites*. Volume 21. Issue 7. 2003. P. 759-765.

91. Хозин В. Г., Морозов Н. М., Мугинов Х. Г. Особенности формирования структуры модифицированных песчаных бетонов. *Строительные материалы*, 2010. № 9. С. 72-73.

92. Баженов Ю. М. *Технология бетона*. М.: Изд-во АСВ, 2003. 500 с.

93. Решетняк И.А. Исследование дорожных мелкозернистых цементных бетонов: дисс. . канд. техн. наук: 05.23.05 / Харьковский автомобильно-дорожный институт. Харьков, 1968. 272 с.

94. Горецкий Л. И. Теория и расчет цементобетонных покрытий на температурные воздействия. Москва : Изд-во Транспорт, 1965. 165 с.

95. Толмачев Д. С. Трещиностойкие мелкозернистые цементные бетоны транспортного назначения: дисс. . канд. техн. наук: 05.23.05 / Харьковский национальный университет строительства и архитектуры. Харьков, 2015. 155 с.

96. Юренева Е. В. Работа дорожных покрытий. *Автомобильные дороги*, 1966. № 12. С. 12-13.

97. Способ определения состава бетонной смеси: А.с. SU 1787972 A1; заявл. 26.06.1990; опубл. 15.01.93, Бюл. № 2.

98. Юхневский П. И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов. Минск: БНТУ, 2013. 310 с.

99. Баранова Г. П. Смешанные вяжущие на основе композиций цементов с сульфобелитоалюминатными и микрокремнеземистыми добавками: дисс. . канд. техн. наук: 05.17.11 Красноярская государственная архитектурно-строительная академия. Красноярск, 2004. 157 с.

100. Gutt Witold, Nixon Philip. Alkali aggregate reactions in concrete. *Construction*. 1979. № 31. P. 30-31.

101. Тарнаруцкий Г.М., Анисимова Т.И., Карпенко В.К. Влияние химического строения лигносульфонатов на гидратацию и прочность цемента.



*Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов.* Сб. научных трудов. Москва : НИИцемент. 1980. С. 80-90.

102. Пахомов В. А., Гончаров В.В. Бетон и железобетон в гидротехническом строительстве. Киев : Будівельник, 1994. 211 с.

103. Калашников В.И. Методика оценки селективности пластифицирующих добавок. *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи. Тез. Докл. Пятого Всесоюзного симпозиума.* Рига: ГПИ. 1986. С. 52-53.

104. Орлова Н.А. Влияние солей органических кислот на свойства цементно-песчаных растворов. *Совершенствование технологии и расчета железобетонных конструкций.* Сб. научных трудов. М. 1984. С. 81-83.

105. Добролюбов Г.В., Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. Москва : Стройиздат, 1983. 213 с.

106. Rixom M.R. Chemical Admixtures in Concrete. E. F.N. London, 1998. 110 p.

107. Schürh N.H. Polymerisierter Beton Stand, der Entwicklund - Betonwerk- Fertigteile - Technik. 1994. Bd. 40. № 12. S. 766-772.

108. Whiting D.A., Blanken Horn P.R. Epoxyimpregnation of portland concrete. *Amer.Chem. Soc.Polym. preps.* 1993. Vol. 14. № 2. P. 1154-1156.

109. Wai-Fa He. Hen. Einar Dan. iorgensen Polymerimpregnated concrete as a structural material. *Mag. Concr. Res.* 1994. Vol. 26. № 86. P. 16-20.

110. Никифоров А.П., Левенец Л.Д., Беспалов А.И. Регулирование гидратационного структурообразования цементных систем полифункциональными модификаторами. *Бетон и железобетон*, 1993. № 2. С. 16-18.

111. Дворкин Л.И., Кизима В.П. Эффективные литые бетоны. Львов : Вища шк., 1986. 142 с.

112. Roy D. M. Advanced Cement Systems Including CBS, DSP, MDF. *9-th ICCS.* Vol. 1. 1992. S. 357-380.

113. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. Москва : Наука, 1982. 176с.

114. Янковский О.А. Водопропускные трубы под насыпями. Москва : Транспорт, 1962. 232с.
115. Горшков В.С., Осокин А.П., Калтина М.А. Химическая технология полиминеральных композиционных материалов. Москва, 1998. 250 с.
116. Теория цемента. Под ред. А.А. Пащенко. Киев : Будівельник, 1991. 168 с.
117. Нигматуллин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. Москва : Физматгиз, 1979. 336 с.
118. Ахвердов И.Н. Высокопрочный бетон. Москва : Стройиздат, 1961. 163 с.
119. Радущкевич Л.В. Попытки статического описания пористых сред. Основные проблемы теории физической адсорбции. Москва : Наука . 1970. 285с.
120. Композиционные материалы. Справочник. Под ред. Д. М. Карпиноса. Киев : Наук, думка, 1985. 592 с.
121. Попов КН., Каддо М.Б., Кульков О.В. Оценка качества строительных материалов. Москва : Изд-во АСВ, 1999. 182 с.
122. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шиссль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. Москва : Стройиздат, 1990. 316 с.
123. Bruch G. Vacuum – Concrete – Verfahren und Anwendungsgebiete beton – Verlag, Dusseldorff, 1986. S. 34-49.
124. Жакин А.И. Механика сплошных сред. Лекции по дополнительным главам. Харьков : Издательство Харьковского госуниверситета, 1993. 187 с.
125. Броек Д. Основы механики разрушения. Пер. с англ. Москва : Высш. школа, 1980. 368 с.
126. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. Москва : Мир, 1966. 315 с.
127. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. Москва : Дрофа, 2003. 900 с.

128. Черный Л. Т. Релятивистские модели сплошных сред. Москва : Наука, 1983. 288 с.
129. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения. Москва : Мир, 1972. 456 с.
130. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред, часть 1. Москва : Наука, 1987. 414 с.
131. Димитриенко Ю. И. Нелинейная механика сплошной среды. Москва : Физматлит, 2010. 387 с.
132. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. Киев : УМК ВО, 1990. 60 с.
133. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Москва : Стройиздат, 1990. 396 с.
134. Горшков В.С., Осокин А.П., Калтина М.А. Химическая технология полиминеральных композиционных материалов. Москва, 1998. 250 с.
135. Соломатов В. И., Выровой В. Я. Композиционные строительные материалы пониженной материалоемкости. Киев : Будівельник, 1991. 144 с.
140. ДСТУ-Н Б В.2.7-175:2010. Будівельні матеріали. Настанова щодо застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах. [Чинний від 01-10-2009]. Вид. офіц. Киев : Держбуд України 2009. 30 с.
141. ДСТУ Б В.2.7-273:2011 (ГОСТ 23732-79, MOD). Будівельні матеріали. Вода для бетонів і розчинів. Технічні умови. [Чинний від 2012-12-01]. Вид. офіц. Киев : ДП «НДІБМВ», 2011. 20 с.
142. ДСТУ Б В.2.7-128:2006. Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. [Чинний від 01-12-2007]. Вид. офіц. К: Міністерство будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства України, 2006. 12 с.
143. ТУ У В-2.7-24.6-19266746-004:2008. Добавка Универсал ВМ. Технические условия.
144. ДСТУ Б В.2.7-176:2008. Будівельні матеріали. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. [Чинний від 2009-01-01]. Вид. офіц. Київ:

Мінрегіонбуд України, 2010. 109 с.

145. ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000). Будівельні матеріали. Суміші бетонні. Методи випробувань. [Чинний від 2002-07-01]. Вид. офіц. Київ: Державний комітет архітектури, будівництва і житлової політики України, 2002. 32 с.

146. ДСТУ Б В.2.7-170:2008. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності. [Чинний від 2009-07-01]. Вид. офіц. Київ: Мінрегіонбуд України, 2009. 38 с.

147. ДСТУ Б В.2.7-224:2009. Будівельні матеріали. Бетони правила контролю міцності. [Чинний з 2010-09-01]. Вид. офіц. Київ: Мінрегіонбуд України, 2010. 27 с.

148. ДСТУ Б В.2.7-214:2009. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками. [Чинний від 2010-09-01]. Вид. офіц. Київ: Мінрегіонбуд України, 2010. 43 с.

149. ДСТУ Б В. 2.7-47-96. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення морозостійкості. [Чинний від 1997-04-01]. Вид. офіц. Москва, Минстрой России, 1996. 14 с.

150. ДСТУ Б В.2.7-49-96. Будівельні матеріали. Бетони. Прискорені методи визначення морозостійкості при багаторазовому заморожуванні та відтаванні. [Чинний від 1997-04-01]. Вид. офіц. Київ: Держкоммістобудування України. 48 с.

151. Большаков В. И., Дворкин Л. И. Строительное материаловедение. Днепропетровск: РВА «Дніпро - VAL», 2004. 677 с.

152. ДСТУ Б В.2.7-212:2009. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення стиранності. [Чинний від 2010-09-01]. Вид. офіц. Київ: Мінрегіонбуд України, 2010. 15 с.

153. Грушко И. М., Сиденко В. М. Основы научных исследований. Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1983. 224 с.

154. Файнер М. Ш. Введение в математическое моделирование

технологии бетона. Львов: Свит, 1993. 240 с.

155. Плугин А. Н., Плугин А. А., Трикоз Л. В., Кагановский А. С., Плугин Ал. А. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3 т. / Киев: Наукова думка, 2011. Т. 1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / под. ред. А. Н. Плуцина. 340 с.

156. Плугин А. Н. Плугин А. А., Калинин О. А. и др. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3 т. / Киев: Наукова думка, 2012. Т. 2. Теория твердения портландцемента / под. ред. А. Н. Плуцина. 223 с.

157. Толмачев С. Н., Редкозубов А. А., Захаров Д. С. Пути повышения однородности битумов. Автомобильные дороги. 2016. № 2. С. 51-54.

158. Толмачев С. Н., Кондратьева И. Г., Маракина Л. Д., Матяш А. В., Солдатенко С. Е. Свойства дорожных бетонов с полимерной фиброй. Науковий вісник будівництва. Харків, ХДТУБА. 2008. № 48. С. 150-154.

159. Горшков В. С. Термография строительных материалов. Москва: Изд-во лит-ры по строит-ву, 1968. 240 с.

160. Рамачандран В. С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. / Пер. с англ. В. Б. Ратинов. Москва: Стройиздат, 1977. 480 с.

161. Уэндландт У. Термические методы анализа. Москва: Изд-во «Мир», 1978. 528 с.

162. Маляр В. В., Кондратьева І. Г., Оксак С. В. Методичні вказівки до економічної частини дипломних проєктів з технології виробництва дорожньо-будівельних матеріалів / За ред. В.О. Золотарьова. Харків: ХНАДУ, 2012. 19 с.

163. ДБН В 2.3-4:2015 Автомобільні дороги. Частина І. Проектування. Частина ІІ. Будівництво. [Чинний від 01-04-2016]. Вид. офіц. Київ: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України 2015. 91 с.