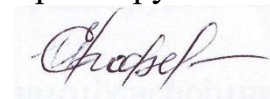


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА»

На правах рукописи



ЕРОФЕЕВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА,
БИОЛОГИЧЕСКАЯ И КЛИМАТИЧЕСКАЯ
СТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВО-АКТИВИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научные руководители:
доктор технических наук профессор

Калашников Владимир Иванович

доктор технических наук профессор
Тараканов Олег Вячеславович



ПЕНЗА 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННОЙ И ЗАРУБЕЖНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА И ОСНОВНЫМ СПОСОБАМ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ	18
1.1 Нормативное обеспечение долговечности бетона и железобетонных конструкций.....	18
1.2 Особенности создания цементных композитов нового поколения с улучшенными физико-механическими свойствами.....	22
1.3 Коррозия бетона и железобетона под воздействием химических агрессивных сред.....	28
1.4 Особенности коррозии бетона и железобетона в различных климатических условиях и морской воде.....	34
1.5 Биологическая деструкция бетонов и других цементных композитов.....	40
1.6 Технология изготовления бетонов и пути обеспечения долговечности цементных композитов и изделий на их основе.....	47
1.7 Заключение по обзору литературы и выбор направления исследований.....	50
2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	54
2.1 Цель и задачи исследования.....	54
2.2 Применяемые материалы.....	55
2.3 Методы исследования.....	63
2.3.1 Технология изготовления образцов.....	63
2.3.2 Физико-механические методы исследования.....	65
2.3.3 Физико-химические методы.....	72
2.3.4 Биологические методы.....	74
2.3.5 Математические методы.....	78
2.4 Выводы по главе 2.....	84
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ТЕХНОЛОГИИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	85
3.1 Теоретическое обоснование получения цементных композитов с улучшенными физико-техническими свойствами.....	85
3.2 Обоснование выбора составов условных матриц порошково-активированных бетонов для проведения исследований.....	97
3.3 Оценка процессов структурообразования, структуры, прочности и деформативности цементных композитов.....	112
3.4 Выводы по главе 3.....	125
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ, ДЕФОРМАТИВНОСТЬ И МЕХАНИКУ	

РАЗРУШЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	128
4.1 Влияние технологических факторов на свойства цементных композитов при статическом нагружении.....	128
4.1.1 Влияние водоцементного отношения.....	128
4.1.2 Влияние гиперпластификатора.....	136
4.1.3 Влияние кварцевого песка и тонкодисперсных наполнителей.....	142
4.1.4 Влияние биоцидной добавки.....	153
4.2 Демпфирующие свойства цементных композитов.....	159
4.3 Ударная прочность цементных композитов.....	162
4.4 Выводы по главе 4.....	166
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ФАКТОРОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ.....	171
5.1 Исследование стойкости цементных композитов в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур.....	171
5.2 Исследование стойкости цементных композитов в условиях циклического воздействия повышенной влажности и переменных температур.....	180
5.3 Исследование грибостойкости и фунгицидности цементных композитов в среде мицелиальных грибов.....	186
5.4 Выводы по главе 5.....	196
6 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАСТАЕМОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ-БИОДЕСТРУКТОРАМИ ПРИ ЭКСПОЗИЦИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ И НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ.....	198
6.1 Исследование обрастаемости композитов в морской воде.....	198
6.2 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов при экспозиции в воздушной среде на открытой площадке черноморского побережья.....	205
6.3 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов при экспозиции в воздушной среде под навесом черноморского побережья.....	215
6.4 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов после старения в морской воде.....	221
6.5 Выводы по главе 6.....	225
7 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ, ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВО-АКТИВИРОВАННЫХ БЕТОНОВ.....	228
7.1 Рекомендуемые составы цементных композитов для производственного внедрения.....	228
7.2 Технологическая схема производства цементных композитов.....	230

7.3 Технико-экономическая оценка эффективности применения порошково-активированных биоцидных бетонов.....	233
7.4 Внедрение результатов исследования и экономический эффект от внедрения биоцидных композитов.....	236
7.5 Выводы по главе 7.....	239
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	240
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	248
Приложение А.....	278
Приложение Б.....	282
Приложение В.....	283
Приложение Г.....	289
Приложение Д.....	291
Приложение Е.....	292
Приложение Ж.....	295
Приложение З.....	296
Приложение И.....	298
Приложение К.....	306

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Долговечность бетона и железобетона является одной из актуальных задач современного строительства, имеющая проблемный характер и требующая постоянного развития. Накопление данных по прочности и трещиностойкости материалов, а также кинетике коррозионных процессов в агрессивных средах позволяет разрабатывать методы и способы защиты, повышающие долговечность бетонов и других цементных композитов. Очевидно, что к наиболее сложным и опасным типам негативных факторов, вызывающим коррозию бетона и железобетона, относятся биологически активные среды, интенсифицируются процессы их коррозионного биоповреждения и биоразрушения в условиях действия высокой влажности, теплого и жаркого климата, других факторов. В этой связи важнейшей задачей представляется рассмотрение вопросов, связанных с коррозионными процессами в различных климатических условиях (в частности, морского побережья и жаркого климата), в том числе с учетом воздействия биологических факторов.

Комплексное воздействие динамических нагрузок, погодноклиматических условий, агрессивных сред, а также материалов низкого качества, применяемых при возведении зданий и сооружений, в дорожном строительстве, может привести к их преждевременным разрушениям. Необходимо учитывать, что если оценка влияния негативных факторов окружающей среды является практически непредсказуемым процессом, то требования к качеству используемых материалов при современном развитии технологий могут быть обеспечены на самом высоком уровне.

Перспективным направлением повышения качества строительных изделий и конструкций, в том числе коррозионной стойкости, является использование для их производства бетонов с применением комплексных модификаторов широкого спектра действия. Рецептуру бетонов в этом случае назначают, используя дисперсные компоненты различных масштабных уровней,

обеспечивающих плотную упаковку частиц и зерен синтезируемой системы с минимальной пустотностью, и эффективные суперпластификаторы третьего поколения. Тонкодисперсные наполнители в бетонных смесях различны по функциональному действию и делятся на реологически активные, реакционно активные и гидратационного твердения.

Примером достижения достаточно высоких физико-технических свойств композиционных материалов является получение порошково-активированных песчаных бетонов с повышенным содержанием суспензионной составляющей, приводящей к формированию саморастекающихся и самоуплотняющихся смесей.

Несмотря на многочисленные работы, в которых исследовались структура и свойства порошково-активированных бетонов, до сих пор не изучено влияние геометрических и физико-механических свойств компонентов, а также энергетического их состояния на динамическую прочность, трещиностойкость, стойкость к биологическим факторам, в том числе с учётом климатических условий.

Решением обозначенной проблемы являются исследование и разработка механизма структурообразования цементных композитов, содержащих минеральные модификаторы различного масштабного уровня, физического и энергетического состояний в комплексе с эффективными суперпластификаторами третьего поколения, обеспечивающими получение материалов с заданными свойствами, в том числе показателями их долговечности в сложных агрессивных средах с учетом воздействия биологических факторов.

Диссертационная работа выполнялась в рамках конкурсов фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя России, проводившихся в 2016 и 2018 годах, «Разработка биоцидных цементов с активными минеральными добавками и композитов на их основе, стойких в условиях воздействия биологически агрессивных сред»; «Высокоэффективные экономичные биостойкие и коррозионно-стойкие порошково-активированные самоуплотняющиеся бетоны нового поколения».

Степень разработанности избранной темы

В качестве способов, повышающих эффективность бетонов, рассматриваются различные технологические и рецептурные приемы.

На эволюционном пути улучшения качества бетона, повышения его прочности были прорывные технологии, связанные с разработкой высокоэффективных способов уплотнения (виброуплотнение, вибровакuumирование и т. д.), в создание которых большой вклад внесли И. М. Грушко, Б. В. Гусев, В. И. Соломатов, Э. Фрейсине, Р. Лермит, П. М. Миклошевский, С. В. Шестоперов, М. Н. Ахвердов, А. А. Афанасьев и др. Внедрением пластифицирующих добавок в технологии бетонов, и особенно эффективных супер- и гиперпластификаторов, занимались Н. Б. Урьев, П. Г. Комохов, В. И. Логанина, С. М. Мчедлов-Петросян, М. М. Сычев, В. И. Соломатов, Ю. М. Баженов, П. А. Ребиндер, В. Г. Батраков, В. Б. Ратинов, А. В. Ушеров-Маршак, В. С. Рамачандран, О. В. Тараканов, Б. Р. Фаликман, М. Коллепарди, Р. Кондо, Д. Рой, К. Хатторн, М. Даймон. Над созданием бетонов нового поколения с помощью различных методов активации составляющих компонентов, введения порошковой и тонкодисперсной фазы работали В. И. Калашников, С. С. Каприелов, В. И. Соломатов, В. И. Классен, В. Т. Фомичев, Ю. В. Пухаренко, Е. М. Чернышов, В. Г. Хозин, Г. Н. Яковлев, С. В. Федосов, Е. Г. Величко, Е. В. Королев, В. Л. Хвастунов, В. С. Лесовик, В. В. Строкова, А. В. Шейнфельд, P. Aitchin, M. Cheurexi, E. G. Deharrard, У. Людвиг, V. Mechtherine, P. T. Santhosh, M. Schmidt, P. Kleingelhöfer, D. Frank, K. Fridemenn, P. Richard, M. Chentern, P. Y. Blais, C. Danrioc, A. S. Belardi, K. K. Sideris, E. Guneyisi, M. Fenollera, L. Garcia.

Ранее основным фактором, позволяющим достичь высокой прочности было интенсивное виброуплотнение. Применение высокоэффективных способов уплотнения бетонов из жестких смесей позволило повысить их прочность в 1,5–2 раза по сравнению с бетонами, изготовленными из пластичных смесей с повышенным водоцементным отношением (В/Ц).

Современные высококачественные бетоны имеют большой спектр различных видов: это высокопрочные и ультравысокопрочные бетоны, самоуплотняющиеся, самонивелирующиеся, высококоррозионно-стойкие, реакционно-порошковые, порошковые пластифицированные, в том числе дисперсно-армированные. Эти разновидности бетонов удовлетворяют высоким требованиям прочности на сжатие и растяжение.

Создание высококачественных бетонов нового поколения базируется на использовании высокоэффективных суперпластификаторов в сочетании с новой рецептурой компонентов твердых видов, обеспечивающих синергетический эффект, особенно на ранней стадии структурообразования. К настоящему времени определены критерии тонкодисперсных наполнителей, регламентируемые стандартами. Присутствие микрокремнезема нанометрического размерного уровня обеспечивает фиксацию образующихся гидратных фаз в положении ближней коагуляции, существенно уменьшая дефектность и повышая плотность и прочность образующейся структуры с низкой степенью неупорядоченности. Порошки из горных пород (каменная мука – микрометрического масштабного уровня) относятся к реологически активным, выполняя совместно с суперпластификаторами реологическую функцию, вытекающую из физико-химической механики и реологии дисперсных систем. Содержание в смеси с цементом и суперпластификаторами нового поколения наполнителей может варьироваться в значительных пределах, увеличиваясь при уменьшении содержания цемента. При избыточном содержании наполнителя с частицами высокой дисперсности возникают микрообъемы с повышенной их концентрацией, что приводит к образованию трещин, снижению однородности микроструктуры и интегральному ухудшению свойств материала. Уменьшение обозначенных деструктивных процессов обеспечивается включением в состав наполнителя зерен больших размеров. При этом возможно образование эпитаксиальных контактов нового типа, основанных на силах электростатического притяжения и механического защемления тонкодисперсных частиц в стесненных условиях. В рецептуре должен присутство-

вать тонкий песок фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм (200–300 мкм), который в смеси с цементом и суперпластификатором также усиливает реологическое действие последнего.

Большинство бетонов и других цементных композитов подвергаются воздействию статических и динамических нагрузок, а также негативных климатических и других агрессивных факторов. Исследованию долговечности бетонов в этих условиях посвящены работы В. М. Бондаренко, И. Г. Овчинникова, Е. А. Гузеева, В. И. Римшина, О. Г. Ржаницина, В. П. Цернанта, В. Д. Ильичева, В. И. Соломатова, Ю. М. Баженова, С. В. Федосова, В. П. Селяева, О. В. Старцева, Е. Н. Каблова, Л. М. Добшица, В. М. Латыпова, В. И. Кондращенко, В. И. Бабушкина, А. Р. Шуляченко, А. А. Бойкова, В. И. Чарномского, П. П. Будникова, П. П. Бута, В. А. Кинда, С. В. Шестоперова, В. А. Карпова, В. Н. Юнга, Б. Г. Скрамтаева, В. Ф. Степановой, А. Ф. Полака, В. Б. Ратинова, Ф. М. Иванова, А. Ф. Алексеева, Б. В. Гусева, Н. К. Розенталя, Г. С. Рояка, А. Е. Шейкина, П. Г. Комохова, В. М. Москвина, М. И. Бруссера, В. Ф. Смирнова, Н. И. Карпенко, Н. И. Макридина, В. И. Травуша, А. П. Федорцова, П. И. Новичкова, А. Д. Богатова, A. Alum, S. I. Pirt, R. T. Ross, G. Griffin, D. K. Platt, C. Andrade, M. Akijama, F. Xing, L. Bertolint, K. Holschemacher.

Важным направлением является проведение исследований материалов по оптимизации их по показателям статической и динамической прочности, долговечности в условиях воздействия агрессивных сред. Наряду с установлением физико-механических показателей цементных композитов, необходимо выявление закономерностей их деформирования и разрушения под действием силовых нагрузок. В качестве внешних агрессивных факторов наиболее перспективным является рассмотрение физических, химических, биологических сред. Очевидно, что к основным относятся влажностные, температурные, микробиологические среды, в том числе характерные для районов морского побережья и жаркого климата, а также химические среды, во взаимодействии с другими факторами приводящие к преждевременному уско-

ренному старению материалов и усилению их повреждений и разрушений.

Цель и задачи диссертационного исследования

Целью работы является проведение комплексных исследований способности порошково-активированных бетонов сопротивляться воздействию статических и динамических нагрузок, биологических сред и температурно-влажностных факторов в лабораторных и натуральных условиях. Для ее достижения были определены следующие задачи.

1. Составить обзор отечественной и зарубежной литературы по долговечности бетона и железобетона в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, химических и биологических агрессивных сред, морской воды и различных климатических факторов и выделить пути обеспечения стойкости цементных композитов и изделий на их основе за счет внедрения порошково-активированных бетонов с повышенными показателями плотности и прочности.

2. Обосновать для проведения исследований составы цементных матриц порошково-активированных бетонов: 1) цемент, молотый наполнитель, пластификатор, вода, биоцидная добавка (матрица первого рода); 2) цемент, молотый наполнитель, тонкий наполнитель фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм, пластификатор, вода, биоцидная добавка (матрица второго рода); 3) матрица первого рода или матрица второго рода, включающая мелкий заполнитель фракции 1,0–5,0 или 0,63–5,0 мм (матрица третьего рода).

3. Исследовать влияние комплексных добавок на процессы структурообразования и формирование структуры твердой фазы на различных стадиях гидратации портландцемента и обосновать выбор химических, тонкодисперсных и мелкозернистых минеральных компонентов, обеспечивающих улучшение технологических свойств бетонной смеси, повышение плотности и прочности порошково-активированных бетонов.

4. Провести сравнительные исследования структуры, прочности, деформативности, механики разрушения цементных композитов различного типа с использованием механических, физико-химических, включая лазер-

ную интерферометрию, и других методов. Установить количественные зависимости показателей стойкости порошково-активированных бетонов в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и климатических сред.

5. Выявить возможности повышения физико-механических свойств и стойкости цементных композитов путем отдельного и совместного введения дисперсных добавок, суперпластификаторов, биоцидных препаратов и ингибирующее действие последних на микровицы, участвующие в биодеградации.

6. Провести комплексные исследования по оценке биопоражаемости цементных композитов различного рецептурного состава, включающих активированный затворитель, пластификаторы, пигменты, наполнители, дисперсную арматуру и мелкозернистые наполнители, биологически активными средами в лабораторных и натуральных условиях климата морского побережья.

7. Выполнить оценку стойкости разработанных цементных композитов в морской воде и в воздушной среде в условиях жаркого климата, характеризующихся воздействием ультрафиолетового облучения, переменной и повышенной влажности, солевого тумана, циклически действующих положительных и отрицательных температур.

8. Разработать предложения по практическому использованию порошково-активированных бетонов нового поколения в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред.

Объект исследования – цементные композиты, модифицированные суперпластификаторами, биоцидными препаратами, дисперсными системами различного размерного уровня и энергетического состояния, и пуццоланической активности, обеспечивающие в сочетании с параметрами минеральных наполнителей и заполнителей высокую степень упорядоченности структуры, максимальные их плотность, прочность, долговечность.

Предмет исследования – деструктивные процессы, происходящие в бе-

тонах за счёт механического, биологического и климатического воздействия, а также структурообразование и формирование комплекса повышенных физико-механических свойств, стойкости и долговечности цементных композиций в условиях воздействия биологических сред и температурно-влажностных факторов.

Научная новизна работы

1. Установлена взаимосвязь между содержанием компонентов (по объёму), соотношением диаметров наполнителя на иерархических уровнях структур (матриц), оказывающая определяющее влияние на свойства порошково-активированных бетонов и соподчиненности всех уровней структуры от наиболее крупных к более мелким, охватывающая межфазные и межчастичные взаимодействия и позволяющая установить причинно-следственные связи структуры и свойств бетонов на жизненном цикле. Матрица первого рода - цемент, молотый наполнитель, пластификатор, вода и биоцидная добавка; второго рода - цемент, молотый наполнитель, пластификатор, вода, биоцидная добавка, тонкий наполнитель фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм; третьего рода - матрица первого или второго рода, включающая мелкий наполнитель фракции 1,0–5,0 мм или 0,63–5,0 мм.

2. Развита механизмы синергетического действия добавок суперпластификаторов, биоцидных препаратов, нанодисперсных систем, частиц микрометрического размерного уровня в сочетании с параметрами минеральных наполнителей и заполнителей на изменение состава, структуры и свойств цементного камня и бетона, обеспечивающих их высокие плотность, прочность и долговечность.

3. Установлен комплекс показателей и параметров деформирования и разрушения структур (матриц) порошково-активированных бетонов. Выявлено, что введение в состав бетона пластифицирующих и биоцидных добавок, минеральных порошков приводит к увеличению сопротивления сжатию, сдвигу, растяжению, трещинообразованию, вязкости разрушения, химико-биологической и климатической стойкости.

4. Выявлено, что однородные по составу и коэффициентам линейного и объемного расширения цементные композиты, в которых при охлаждении в результате конденсации влаги не происходит критического заполнения микропор, являются более стойкими в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур. При исследовании стойкости композитов в условиях повышенной влажности и переменных температур установлено, что повышение и сохранение твердости менее твердых материалов в начальное время действия среды связано с их большей потенциальной возможностью уплотняться, упрочняться и повышать твердость поверхностного слоя.

5. Разработаны конкретные решения и общая стратегия выбора биоцидных добавок для порошково-активированных бетонов, предотвращающих процессы их биоповреждений, на основе установления видового состава микроорганизмов-биодеструкторов на строительных изделиях и определения минимальной ингибирующей концентрации биоцидных препаратов.

6. Выявлен видовой состав микроорганизмов-биодеструкторов, заселяющихся на цементных композитах при экспозиции в условиях влажного и жаркого климата черноморского побережья и морской воды, существенно усиливающих процессы биоповреждений.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Теоретическая значимость работы обусловлена получением новых знаний в области долговечности строительных материалов и изделий. Результаты могут быть использованы для оценки и прогноза долговечности материалов и конструкций.

2. Разработаны составы порошково-активированных бетонов с улучшенными упругопластическими и прочностными характеристиками и высокой стойкостью в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, различных агрессивных факторов. Полученный комплекс экспериментальных показателей структуры, физико-механических свойств, биологической и климатической стойкости и сравнительная оценка свойств цементных

композитов, включающих в свой состав различные виды заполняющих и добавочных компонентов, образующих составы бетонов различных структур, необходимы для моделирования их долговечности.

3. Сформулирован, теоретически разработан и экспериментально подтвержден подход к выбору составляющих компонентов и фунгицидных добавок для защиты конкретных композиционных материалов, основанный на исследовании особенностей процессов структурообразования и получения материалов плотной структуры и установлении ингибирующего действия бетонов на микромицеты, участвующие в биодegradации.

4. Исследована стойкость традиционных и разработанных цементных композитов при воздействии отдельных факторов внешней среды в условиях климата морского побережья.

5. Разработана рецептура композиционных вяжущих, включающих в свой состав суперпластификаторы, биоцидные препараты, тонкодисперсные системы, являющиеся высокоэффективной основой для широкого спектра строительных композиционных материалов различного назначения, в том числе тех, к которым предъявляются требования по долговечности.

6. Определены составы и изучены физико-механические свойства, биологическая и климатическая стойкость цементных композитов, содержащих суперпластификаторы, биоцидные препараты, дисперсные системы микрометрического размера как в сочетании с минеральными наполнителями и затвердителями, так и без их участия.

Методология и методы диссертационного исследования

Задачи диссертационного исследования решались с помощью установления зависимостей «состав, технология, структура и свойства цементных композиций и затвердевших материалов».

Изучение свойств и составов сырьевых компонентов, цементных композиций и затвердевших материалов проводилось с использованием общепринятых физико-механических, физико-химических и химико-биологических методов. Для качественной и количественной оценки продуктов гидра-

тации контрольных и модифицированных составов с биоцидными препаратами, суперпластификаторами, нанодисперсными системами, а также наполненных минеральными наполнителями и заполнителями цементных композитов применялся спектр современного лабораторного оборудования для рентгенофазового анализа и лазерной интерферометрии.

Положения, выносимые на защиту

1. Новые данные и закономерности влияния комплексных добавок на свойства и модификацию структуры цементных композитов в различных условиях твердения и после воздействий биологических и климатических факторов.

2. Результаты исследований эффективности модифицирующих добавок, включающих суперпластификаторы, дисперсные системы микрометрического размерного уровня, биоцидные препараты и минеральные наполнители и заполнители, а также результаты теоретического и экспериментального обоснования их оптимального содержания в матрицах порошково-активированных бетонов.

3. Результаты физико-механических, химико-биологических испытаний и зависимости изменений физико-механических и физико-химических свойств различных матриц порошково-активированных бетонов после экспозиции в биологически активных средах, в климатических условиях морского побережья и морской воде.

4. Рациональные рецептуры порошково-активированных бетонов с улучшенными показателями физико-механических свойств, биологической и климатической стойкости.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования

Достоверность результатов обеспечена проведением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с достаточной воспроизводимостью, реализованных за счет применения современной аппаратной базы, стандартизированных методов исследований, научно обоснованных

методик, регламентированных нормативными документами. При проведении испытаний использовалось проверенное и аттестованное оборудование. Установлена сходимоть результатов теоретических исследований и экспериментальных данных. Результаты, полученные в работе, согласуются с экспериментальными данными других авторов.

Личный вклад автора

Вклад автора состоит в анализе отечественной и зарубежной научно-технической и патентной литературы по изучаемой проблеме, в выборе направления исследования, его обосновании, формировании цели и задач исследований, в планировании и проведении экспериментов, разработке эффективных цементных композитов, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами и повышенной стойкостью в условиях биологических и температурно-влажностных сред, в анализе и обосновании полученных результатов исследований, изложенных в диссертационной работе.

Апробация диссертационной работы

Основные научные достижения и результаты экспериментов были представлены на:

- Международной научно-практической конференции «Проблемы современного строительства» (Пенза, 2011 г.);
- Международной научно-технической конференции «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» (Саранск, 2013 г.);
- XVIII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева (Саранск, 2014 г.);
- Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (Саранск, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.);
- Международной научной конференции ««Naukowa myśl informacyjnej powieki» (Przemysl, Poland, 2014, 2016 гг.);

- XXI Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» (Москва, 2015 г.);
- XVIII Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и проблемы исследования и проектирования машин» (Пенза, 2015 г.);
- Международной научной конференции «XI International scientific and practical conference» (Sheffield, 2016 г.)
- Всероссийском совещании «Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологии конструкционных материалов» (Саранск, 2016 г.).

Разработки в области создания порошково-активированных бетонов с улучшенной биологической и климатической стойкостью удостоены дипломов: Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» в конкурсе молодых ученых на лучшую научно-исследовательскую работу в 2016 году, IX Международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» за лучшую научно-исследовательскую работу в конкурсе молодых ученых в 2017 году.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 28 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК, 2 работы в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Техническая новизна решений подтверждена двумя патентами на изобретение и свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 286 наименований и 10 приложений. Диссертация изложена на 277 страницах, содержит 45 рисунков, 50 таблиц. Приложения изложены на 41 странице.

Автор выражает благодарность за помощь и консультации при выполнении диссертационного исследования по отдельным разделам д.б.н. Смирнову В. Ф., к.т.н. Гуляевой Е. В., Дергуновой А. В., Балатхановой Э. М.

1 ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННОЙ И ЗАРУБЕЖНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА И ОСНОВНЫМ СПОСОБАМ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

1.1 Нормативное обеспечение долговечности бетона и железобетонных конструкций

В строительной отрасли одними из наиболее широко используемых строительных материалов на сегодняшний день являются бетон и железобетон. По мере того как эти материалы становились основными при возведении промышленных, гражданских и других зданий и сооружений, возникали проблемы, связанные с их разрушением при эксплуатации [4, 40, 78, 185, 206]. Обобщение исследований по преждевременным разрушениям железобетонных конструкций выполнено в работах [123, 161, 218, 228 и др.].

В ГОСТ 27.002–89 «Надежность в технике. Основные понятия. Термины и определения» в соответствии с предложением В. В. Болотина [38] долговечность определяется сроком службы и эксплуатационным ресурсом. Термин «долговечность» в последнее время в зарубежных нормативных документах также заменяется термином «срок службы». Положения по проектированию железобетонных конструкций с учетом заданного срока службы отражены в серии 14040 стандартов ISO (ISO 14040–ISO 14049). Исследования ведутся в рамках общеевропейской программы «Жизненный цикл зданий и объектов инфраструктуры». В рамках Евросоюза выпущен справочник по проектированию «Долговечность железобетонных конструкций». Этому вопросу посвящена отдельная глава Еврокод-2 [7].

При определении срока службы конструкций необходимо учитывать условия эксплуатации, все виды возможных воздействий, возникающие повреждения и их влияние на несущую способность и эксплуатационные свойства конструкций, определять суммарные затраты на устранение повреждений и реконструкцию [3, 148, 181]. Также необходимо сопоставлять эти затраты с экономически возможными, а при необходимости корректировать условия эксплуатации таким образом, чтобы действительный срок службы

конструкций (T_1) в пределах выделенных средств на поддержание долговечности не был меньше запланированного (T), т.е. $T_1 \geq T$.

Исходной теоретической базой и методологической основой решения задач долговечности является теория вероятностей [62, 181]. Более общие методы проектирования, изготовления и эксплуатации, основанные на методах теории вероятностей, математической статистики, теории случайных процессов, разработаны в трудах В. В. Болотина [38] и А. Р. Ржаницина [190].

Можно выделить несколько направлений в развитии современных методов расчета [166]: построение диаграммной методики расчета стержневых конструкций по той и иной группе предельных состояний; построение физических соотношений в приращениях для слабоитерационных и безытерационных методов расчета железобетонных конструкций с учетом трещинообразования, приобретаемой неоднородности и анизотропии; разработка конечно-элементных методов расчета плоскостных и массивных конструкций с учетом трещинообразования; развитие критериев прочности при объемном и плоском напряженном состоянии; развитие теории ползучести и долговременной прочности бетона для расчета деформаций и прочности конструкций при длительном действии нагрузок, позволяющей учитывать влияние факторов деградации свойств материалов.

В современных методах расчета конструкций по двум предельным состояниям влияние разных факторов на долговечность конструкций учитывается интегрально – при помощи коэффициентов условий работы, снижающих прочностные характеристики материалов, чего явно недостаточно. Это отмечалось еще в работах О. Я. Берга и его учеников [26], а также в трудах ученых школы В. М. Москвина [28, 175, 260]. Так, в [259] впервые сделана попытка предложить проект метода расчета железобетонных конструкций по четвертому предельному состоянию, а именно по долговечности. Наиболее развитой представляется модель учета коррозионных повреждений при расчете железобетонных конструкций, разработанная В. М. Бондаренко и его

учениками [39, 40, 41, 209 и др.]. Коррозионные повреждения арматуры исследованы в работах [46, 118].

По данным [218], примерно 75 % строительных конструкций в мировой практике подвержено разрушающему воздействию агрессивных сред. В подземном строительстве эта цифра может увеличиваться до 80–90 %. На ремонт и восстановление повреждаемых конструкций в промышленно развитых странах тратится до 40 % капиталовложений и только 60 % используется для нового строительства. Особенно большие средства расходуются на ремонт и восстановление мостов, например, в США в 1990-х годах на эти цели направлялось более 20 млрд долларов, и затем эти затраты ежегодно возрастали на 0,5 млрд долларов. Ежегодные затраты на ремонт мостов в Великобритании составляют более 1 млрд долларов. В России затраты на ремонт и восстановление отдельных промышленных сооружений составляют примерно 20–25 % от суммы их стоимости. В связи с этим проблема обеспечения долговечности железобетонных конструкций является одной из главных в строительстве.

Рассмотрение проблем повышения долговечности должно осуществляться в двух аспектах: изучение характеристик окружающей среды и выявление ведущих факторов ее воздействий на арматуру и бетон, особенно на железобетонные конструкции; изучение механизма и кинетики коррозионных процессов и разработка на этой основе способов повышения стойкости бетона и железобетона в агрессивных средах [78, 84].

Долговечность может быть определена как способность материала либо конструкции из этого материала сохранять эксплуатационную пригодность в течение определенного заданного в проекте срока службы [5, 24, 78, 140, 218, 278] или как «мера» сопротивления материала износу и физико-химическим изменениям в определенных условиях использования и (или) хранения. Последнее определение позволяет обосновать методы испытаний на долговечность, приняв в качестве критерия стойкость к воздействиям, характерным для условий эксплуатации материала или конструкции из него.

Стойкость может определяться как фактическая, так и относительная по сравнению с материалом известной стойкости. Однако в первом случае испытания могут оказаться слишком длительными, а их ускорение за счет изменения вида или условий воздействия агрессивной среды может изменить механизм коррозионных процессов [78].

Долговечность железобетонных конструкций может быть гарантирована, если бетон, арматура и железобетонная конструкция в целом соответствуют условиям внешней среды в ходе их эксплуатации [29]. Можно привести много примеров недостаточной длительности сроков службы бетона в различных условиях. В качестве основных причин повреждения в работах [1, 259, 280] справедливо названы: нарушение правил эксплуатации (перегрузки, динамический удар, усталость, проливы агрессивных жидкостей и т.п.); истирание и износ (дорожные и аэродромные покрытия, морские берегозащитные сооружения, полы и т.д.); замораживание и оттаивание (попеременное изменение температуры и влажности окружающей среды); влияние газовоздушной среды (изменения температуры и влажности, действие углекислоты); выщелачивание (растворение и вынос компонентов цементного камня); химическое воздействие веществ, растворенных в воде или контактирующих с бетоном (действие кислот, сульфатов, солей, органических кислот и т.п.); внутренняя коррозия (взаимодействие щелочей цемента и реакционно-способного заполнителя); коррозия арматуры; несовместимость материалов бетона (различие в деформативных свойствах, термическая несовместимость и др.).

Воздействие перечисленных факторов, которые будут рассмотрены ниже, и определяет сроки службы бетона и железобетона в конкретных условиях. Долговечность материалов определяется их структурой, физико-механическими свойствами, технологией изготовления. В этой связи в следующих разделах приводятся технологии получения материалов, обладающих улучшенными показателями структуры и свойств.

1.2 Особенности создания цементных композитов нового поколения с улучшенными физико-механическими свойствами

Мировой опыт строительства свидетельствует, что для современных зданий и сооружений необходим бетон с универсальными характеристиками, прежде всего с прочностью при сжатии в пределах 35–200 МПа, с высокими прочностью при растяжении, изгибе, трещиностойкостью, ударной вязкостью и длительной долговечностью, особенно в сложных условиях эксплуатации.

В ранних публикациях по высокопрочным бетонам (1960–1975 гг.) основным фактором, определяющим достижение высокой прочности, считалось интенсивное виброуплотнение (преимущественно с пригрузом) жестких смесей с низким водоцементным отношением. В начале 70-х годов XX века высокопрочные тяжелые бетоны М600–М700 получали за счет использования высокоактивных цементов, бетонных смесей с низким В/Ц, интенсивного уплотнения, повторного вибрирования и вибропрессования. Приготовление жестких бетонных смесей (жесткостью 75–100) для высокопрочных бетонов при В/Ц=0,3 осуществлялось в бетономешалках принудительного перемешивания, уплотнение требовало использования вибромашин с частотой 4 500–6 000 в минуту, поличастотного вибрирования, виброуплотнения с пригрузом.

Рубеж прочности в 100 МПа был преодолен в 1982–1984 гг. Серьезные изменения произошли и при выборе портландцемента для высокопрочных бетонов. Они касались прежде всего активности цемента, которая не должна быть ниже 50 МПа. В производство начали активно внедряться эффективные суперпластификаторы (СП) на нафталиновой основе и микронаполнители. Одними из первых исследователей, использовавших дисперсные наполнители ($S_{уд}$ 180–500 м²/кг) в значительном количестве, были В.И. Соломатов и представители его школы [213, 215]. Ими получены высокопрочные бетоны с использованием наполненного цементного вяжущего с пла-

стифицирующей добавкой С-3, с содержанием наполнителя 20, 50, 100 % от массы цемента. Расход цемента в бетонах с наполнителем варьировался от 300 до 500 кг/м³, при этом их прочность составляла 72–103 МПа.

Технология бетона получила ускоренное развитие в последние 50 лет, когда начали широко использоваться композиционные вяжущие вещества различной природы, эффективные добавки – модификаторы свойств бетона и бетонной смеси, а также новые технологические приемы ее приготовления. В результате появились новые виды бетонов. Их разнообразие увеличилось более чем в пять раз, и сегодня можно получать бетоны заданной структуры, удовлетворяющие почти любым требованиям строительства [2, 87, 199, 221, 225, 233, 250, 258, 267].

Эти виды бетонов удовлетворяют высоким требованиям по прочности на сжатие и растяжение, трещиностойкости, ударной вязкости, износостойкости, коррозионной стойкости, морозостойкости [19, 44, 47, 51, 52, 53, 58, 59, 97, 98, 99, 107, 109, 113, 117, 147, 155, 164, 196, 197, 204, 231, 233].

Современные высококачественные бетоны (ВКБ) классификационно сочетают в себе большой спектр бетонов различного назначения: высокопрочные (ВПБ, Hochfester Beton – HFB) и ультравысокопрочные (УВБ, Ultrahochfester Beton – UHFB), самоуплотняющиеся (СУБ, Selbstverdichtender Beton – SVB; Self Compacting Concrete – SCC), высококоррозионно стойкие, реакционно-порошковые, дисперсно-армированные (Reaktionspulver Beton – RPВ или Reactive Powder Concrete – RPC) и другие.

Революционный характер развития бетоноведения связан с концепцией высокофункциональных бетонов – НРС. Один из ее создателей канадский ученый П.-К. Айчин констатирует ее отличие от концепции высокопрочных бетонов (ВПБ) (HighStrengthConcrete (HSC). Развитие технологии высокофункциональных бетонов П.-К. Айчин и его последователи [261] видели в достижении максимально возможных показателей прочности ($R_{сж}=140$ МПа), технологичности, плотности и долговечности. Важным в этом случае является физико-химическое диспергирование высо-

коконцентрированных минеральных порошков различной химико-минералогической природы для производства строительных материалов с сохранением чрезвычайно длительной агрегативной устойчивости. Научные исследования, посвященные данной проблематике, были рассмотрены в многочисленных ранних публикациях сотрудников кафедры «Технология бетонов, керамики и вяжущих» (ТБКиВ) Пензенского государственного архитектурно-строительного университета. Очень важными для технологий строительных материалов в этих работах были экспериментальные доказательства достижения водоредуцирующих эффектов, равных 8–15 (800–1 500 %) против 1,8–2,0 в цементных дисперсиях [101]. В этих экспериментах гравитационная текучесть пластифицированных минеральных суспензий сохранялась при снижении расхода воды в 8–15 раз! Именно такие кардинальные изменения реологических свойств и водоредуцирующих эффектов послужили основой для создания В. И. Калашниковым высокопрочных и сверхвысокопрочных бетонов нового поколения [99, 101, 102, 104, 107, 198]. Была сформулирована новая стратегия прогресса в получении высоконаполненных и высокоэкономичных бетонов рядовых марок – М200–М600 и бетонов повышенной прочности М600–М1000, высокопрочных и сверхвысокопрочных: «Через рациональную реологию в будущее бетонов» [105, 106].

Переходу на новые виды бетонов способствовали, во-первых, революционные достижения в области пластифицирования бетонных и растворных смесей, а во-вторых, появление наиболее активных пуццолановых добавок – микрокремнеземов (МК), дегидратированных каолинов и высокодисперсных зол. Сочетание суперпластификаторов и особенно экологически чистых суперпластификаторов третьего поколения на поликарбоксилатной, полиакрилатной и полигликолиевой основе, носящих коммерческое название «гиперпластификаторы», позволяет получать сверхтекучие цементно-минеральные дисперсные системы и бетонные смеси [29, 161, 183, 231]. В самоуплотняющихся бетонах с добавкой каменной муки (КМ) или без нее, но с добавкой микрокремнезема и гиперпластификаторов, в отличие от ли-

тых на традиционных суперпластификаторах, совершенная текучесть бетонных смесей сочетается с низкой седиментацией и самоуплотнением при самопроизвольном удалении воздуха. Такие эффективные бетоны называют бетонами нового поколения, но это относится только к высокофункциональным, высокопрочным и особовысокопрочным бетонам, производимым за рубежом. В них высокий расход цемента – 600–700 кг/м³ соответствует высокой прочности – 150–200 МПа, при которой получают низкий удельный расход цемента на единицу прочности – 3–4 кг/МПа. В соответствии с предложенной в [98, 102] терминологией к порошково-активированным бетонам необходимо отнести бетоны рядовых марок с прочностью 20–50 МПа, выпускаемые в количестве 96–97 % от всего производства бетона в мире, и бетоны с повышенной прочностью – 60–100 МПа. Для таких бетонов профессором В. И. Калашниковым сформулировано новое требование: бетонами нового поколения можно называть лишь такие, в которых удельный расход цемента на единицу прочности на сжатие C_R^{EL} будет не выше 3,5–4,5 кг/МПа. Этот показатель, согласно [102], является основным критерием подразделения бетонов на бетоны нового, переходного и старого поколений, поскольку данный критерий является и техническим, и экономическим, и экологическим.

К бетонам нового поколения необходимо отнести все порошково-активированные тяжелые песчаные и щебеночные бетоны с широким диапазоном прочностных показателей: бетоны рядовых марок с диапазоном прочности 15–60 МПа; бетоны с повышенной прочностью от 60 до 100 МПа; высокопрочные бетоны с прочностью от 100 до 150 МПа; сверхвысокопрочные бетоны с прочностью от 150 МПа и более. Все эти бетоны являются многокомпонентными, что определяется не только разнообразием химико-минералогического состава компонентов, но и масштабными уровнями их дисперсности. В составе дополнительно к цементу присутствуют дисперсные компоненты по крайней мере двух размерных масштабных уровней.

Новые рецептура и топологическая структура позволяют снизить удельный расход цемента на единицу прочности до 3,5–4,5 кг/МПа и менее. В соответствии с новой рецептурой [98, 102] формируется и новая топологическая структура бетонных смесей, в которой существенно увеличивается объем реологической составляющей, обеспечивающий их пластичность и растекаемость. Если для заводской технологии пластичные смеси не требуются, то их реология изменяется за счет уменьшения содержания воды. При этом в топологической структуре щебеночных бетонов условно выделяются три реологические матрицы, отличающиеся содержанием в их объеме высокодисперсных и тонкозернистых наполнителей, а также мелкого и крупного заполнителя: основная высокодисперсная реологическая матрица первого рода, состоящая из воды, высокодисперсных частиц цемента, молотого наполнителя и микрокремнезема; реологическая матрица второго рода, состоящая из матрицы первого рода и тонкого песка; реологическая матрица третьего рода, состоящая из матрицы первого или второго рода и среднего или крупного песка.

Все дисперсные и тонкозернистые наполнители можно разделить на два вида в соответствии с их функциями: реакционно-активные и реологически активные [100, 105]. Термин «реакционно-активный» (МК, дегидратированный каолин, белая сажа и т.п.) характеризует достаточно интенсивную пуццолановую реакцию взаимодействия аморфного кремнезема с портландитом. Молотые кварцевые или кварцсодержащие наполнители – базальт, диабаз, гранит, сиенит, кварцевый песок реакционно-активны с известью, но характеризуются замедленным, более продолжительным (латентным) периодом взаимодействия с портландитом. Другие дисперсные наполнители – известняк, доломит являются условно неактивными, так как не образуют прочных продуктов с гидроксидом кальция [23].

В самоуплотняющемся песчаном бетоне реакционно-активные и реологически активные добавки выполняют важнейшую реологическую функцию: под действием диспергаторов они превращаются из геля в золь.

Этот переход осуществляется под действием ионно-электростатических СП в водно-тонкодисперсной системе со значительной иммобилизацией воды из структуры геля в золь и сопровождается лавинообразным снижением предела текучести и вязкости системы с сохранением самопроизвольной гравитационной растекаемости. В бетонных смесях старого поколения подобному переходу подвержена лишь одна дисперсная система – цементно-водная. Такой реологически активной системы в бетонах старого поколения (БСП) мало, что требует введения тонкодисперсных наполнителей. В связи с этим дисперсные и тонкозернистые наполнители были отнесены к реологически активным, усиливающим в бетонной смеси действие всех видов пластификаторов. Именно порошково-активированный песчаный бетон с оптимизированным содержанием дисперсных наполнителей и тонкого песка, с кардинальным изменением рецептуры является бетоном нового поколения.

В ближайшие годы можно ожидать дальнейшего развития технологии бетона и создания на основе новых бетонов и композитов эффективных строительных конструкций и изделий. Надо сказать о различных технологических методах. Прежде всего это методы, связанные с активацией частиц поверхности и их измельчением [26, 43, 56, 57, 211, 237, 275]. Дополнительное измельчение приводит к активации поверхности, что позволяет создавать высококачественные материалы всех видов, в том числе для строительства. Основными при получении нанодисперсных частиц являются химические и физические технологии (процессы растворения и поликонденсации, криогенные технологии, плазменный способ и др.) [71]. Совершенствование технологии связано с развитием нанотехнологий, предусматривающих использование наноматериалов [73, 136, 149, 184, 273]. Для придания новых свойств строительным материалам на основе неорганических и органических вяжущих применяют целый ряд различных нанодобавок – углеродные наноматериалы (УНМ), минеральные наноагенты, наночастицы SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и т.д. Среди широкого спектра различных по природе и свойствам наноматериалов особый интерес вызывает представитель карбоновых наноструктур – фуллерен

C₆₀. Большой прогресс связан с развитием IT-технологий, требующих применения принципиально новых бетонов и композитов сверхбыстрого затвердевания и особых способов компьютерного управления процессом изготовления строительных конструкций [16, 22, 37, 88, 91, 94, 127, 246, 266].

К настоящему времени разработано большое количество комплексных модификаторов, включающих ультра- и нанодисперсные системы в сочетании с суперпластификаторами нового поколения [87, 124, 125, 129, 136, 137, 158]. Добавочные компоненты приводят к значительному повышению прочности бетонов при сжатии.

В то же время, несмотря на многочисленные работы, описывающие структуру и свойства бетонов нового поколения, в том числе вяжущих матриц, модифицированных ультра- и нанодисперсными системами, до сих пор не установлено их влияние на ударную прочность, трещиностойкость, биологическую и климатическую стойкость бетонов и других цементных композитов.

1.3 Коррозия бетона и железобетона под воздействием химических агрессивных сред

В процессе эксплуатации строительные материалы могут подвергаться негативному воздействию различных химических факторов. Известно, что практически все бетоны подвержены коррозии. Химически агрессивные среды вызывают, как правило, необратимые изменения структуры материалов и могут привести к снижению прочности и других свойств.

Выдающийся вклад в изучение коррозионной стойкости строительных материалов, особенно бетонов, и определение долговечности конструкций из них в агрессивных средах внесли исследования сотрудников НИИЖБ, которые длительное время возглавлял В. М. Москвин [28, 155, 176]. Он впервые предложил классификацию видов коррозии бетона, актуальную и в настоящее время, которой пользуются исследователи разных стран мира.

Выделены три вида коррозии бетона, которые составляют основу разработанной классификации: растворимость цементного камня в системе «продукты гидратации – вода»; кислотная коррозия; сульфатная коррозия. Определены общие характеристики для каждого ее вида и меры предотвращения деструктивных процессов в бетоне под влиянием коррозионных воздействий различных сред, а также факторы, влияющие на ускорение коррозии, – попеременное действие жидких агрессивных сред и низких отрицательных температур, степень напряженного состояния бетона [142, 176, 177, 261].

К первому виду коррозии относятся процессы, которые возникают в бетоне под воздействием жидких сред (в основном воды с малой жесткостью). Гидратированные материалы, составляющие цементный камень, в различной степени растворимы в воде [5, 78, 133, 156]. Разрушение бетона вследствие растворения и выноса из его структуры компонентов цементного камня относится к коррозии первого вида. Ее интенсивность определяется условиями контакта воды и цементного камня [15, 48, 78, 133]. При этом одним из определяющих факторов возможности протекания коррозии первого вида являются проницаемость бетона для воды и состав воды, контактирующей с бетоном. С другой стороны, стойкость бетона зависит от фазового состава цементного камня, структуры и состава бетона. Растворимость отдельных фаз цементного камня различна. Наиболее растворимым его компонентом является гидроксид кальция, выщелачивание которого из бетона приводит к снижению его прочности, а при потере 33 % CaO наступает его разрушение [15, 78, 119, 133]. Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция также подвержены растворению в воде. Последовательность перехода в раствор отдельных фаз зависит от концентрации гидроксида кальция [15, 119, 133].

Главное средство предотвращения выщелачивания бетона – придание ему достаточной непроницаемости и монолитности, снижение растворимости цементного камня [78]. Необходимо также, чтобы цементы при гидрата-

ции образовывали соединения, менее растворимые в воде. Большое значение для повышения устойчивости бетона в условиях возможного выщелачивания имеет процесс карбонизации его поверхностного слоя. При карбонизации на воздухе образуется труднорастворимый карбонат кальция, который уплотняет поверхностный слой бетона за счет увеличения объема на 11 % при переходе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 [48, 78].

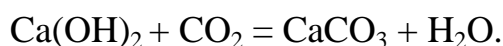
В ряде случаев конструкции и сооружения находятся под воздействием природных или промышленных вод с повышенной кислотностью [78]. Например, избыточное количество в воде свободной углекислоты и углекислых солей делает ее агрессивной по отношению к бетону [78]. При контакте с поверхностью бетона воды, содержащей углекислоту, гидроксид кальция нейтрализуется с образованием карбоната кальция, а затем новые количества углекислоты будут растворять и вновь образовавшийся карбонат кальция, и существовавший в поверхностном слое как результат карбонизации цементного камня углесиликатами воздуха. В то же время в работе [64] не отмечено агрессивного воздействия на железобетонные сваи подземных вод с содержанием агрессивной углекислоты до 200 мг/л. Это объясняется быстрым образованием защитной корки в поверхностном слое бетона, состоящей из карбоната кальция и продуктов коррозии, для растворения которой требуется интенсивная смена воды, содержащей агрессивную кислоту.

Ко второму виду коррозии цементного камня относятся процессы, при которых происходят химические взаимодействия – обменные реакции между компонентами цементного камня и агрессивной среды. Кислотная коррозия является наиболее часто встречающимся и самым опасным ее видом [4, 5, 15, 78, 133, 156]. Наибольшей агрессивностью обладают кислоты, затем кислые соли и некоторые соединения, способные реагировать с компонентами цементного камня. Бетон на обычных цементах подвержен действию любой кислоты, но ее агрессивность зависит от концентрации и от растворимости ее кальциевых солей, так как образующаяся в процессе коррозии пленка будет по-разному тормозить его, создавая препятствие про-

никновению (диффузии) кислоты вглубь бетона. Например, органические кислоты по степени агрессивности разделяются на три группы с учетом растворимости их кальциевых солей.

В зависимости от вида кислоты в процессе реакции образуются различные соли, от растворимости которых зависит скорость разрушения цементного камня. Скорость коррозии в этом случае ограничивается реакционной емкостью агрессивной среды, скоростью ее обмена на поверхности бетона и размером поверхности соприкосновения среды и цементного камня [5, 15, 78, 234]. Если продукты реакции малорастворимы, то, оставаясь на месте реакции, т.е. на поверхности бетона, они закрывают доступ агрессивной среды к внутренним слоям цементного камня, замедляя скорость коррозии. Существенную роль в развитии процессов коррозии бетона второго вида играет скорость обмена раствора у поверхности цементного камня.

Под воздействием кислот коррозия бетона протекает либо с увеличением его объема, либо с вымыванием легкорастворимых известковых соединений. Увеличение объема происходит по реакции



Так как CaCO_3 не растворяется в воде, постепенно происходит его отложение в порах цементного камня, за счет чего идет увеличение объема бетона, а в дальнейшем его растрескивание и разрушение.

При контакте бетона с водными растворами кислот образуются или легкорастворимые продукты реакции, которые вымываются во влажную среду, либо вещества, не обладающие связующими свойствами и не препятствующие в значительной степени разрушению цементного композита. Образование бикарбоната кальция описывается реакцией $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(HCO}_3)_2$. Помимо растворения, наблюдается протекание химической коррозии: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Образующийся при реакции хлористый кальций вымывается из структуры бетона.

К третьему виду коррозии цементных бетонов [15, 78, 133, 235] относятся процессы, в результате которых в их порах и капиллярах происходят

накопление и кристаллизация малорастворимых продуктов реакции с увеличением объема твердой фазы, что приводит к значительным внутренним напряжениям и постепенному разрушению бетона. К этому виду относится коррозия при действии сульфатов. К наиболее распространенным в природных водах сернокислым солям, которые называются сульфатами, относятся сернокислый кальций (гипс), сернокислый натрий и сернокислый магний [78]. В плотной структуре бетона при наличии в его цементном камне сульфатов увеличение твердой фазы и вследствие этого стремление бетона к расширению происходят только в поверхностных слоях элемента конструкции [15, 78]. В пористых структурах эти процессы отмечаются во всем объеме [78]. Таким образом, под действием сульфатов бетон разрушается тем интенсивнее, чем больше его пористость и проницаемость. При наличии в воде солей магния возможна так называемая магниевая коррозия. В первое время при действии на бетон такого сульфата уже в поверхностном слое химически связывается поступающий магний-ион [5, 15, 78, 156]. Происходит его временное уплотнение, замедляется проникновение в него агрессивного вещества. Однако осадок гидрата окиси магния проницаем. Постепенно раствор просачивается в толщу бетону. Так как реакции между минералами, составляющими цементный камень, и солями магния в первую очередь происходят в зоне контактов с заполнителями (эти зоны являются также зонами наибольших напряжений), то прочность бетона здесь снижается особенно интенсивно.

Причиной разрушения бетона могут быть процессы, которые возникают в зоне контакта поверхности кремнезема заполнителя некоторых пород и щелочей, содержащихся в цементе или вводимых в состав бетона при его затворении [78, 133, 155, 156]. В. М. Москвин характеризует их как коррозию третьего вида, а также внутреннюю коррозию бетона. В этом случае разрушение сопровождается увеличением его объема, появлением сетки трещин, а также белых налетов возле них. Наиболее распространенный вид внутренней коррозии обусловлен реакциями между соединениями щелочных металлов и

аморфным кремнеземом заполнителей. Процесс разрушения бетона от такого вида коррозии протекает только в условиях переменной влажности.

Арматура железобетонных конструкций, если она недостаточно защищена бетоном, поддается коррозии при действии не только влаги, но и кислорода воздуха [5, 27]. В бетоне на обычном портландцементе водный раствор, заполняющий поры цементного камня, насыщен гидратом окиси кальция. Для арматуры создается благоприятная щелочная среда, в которой сталь находится в пассивном состоянии. При снижении рН арматура подвергается значительной коррозии [5]. При недостаточной толщине защитного слоя и наличии в нем трещин в арматуре может возникать атмосферная коррозия, скорость которой в значительной степени зависит от климатических условий, а также от характера агрессивной среды, при этом важную роль играет повышенная влажность, в которой находится конструкция [4]. Коррозия арматуры может возникнуть из-за карбонизации гидроксида кальция в бетоне защитного слоя [46, 78] в результате воздействия углекислоты, содержащейся в воздухе, которая нейтрализует известь и вызывает потерю щелочности. Под воздействием вод окружающей среды или при наличии в воздухе сероводорода, хлора, сернистых газов арматура в железобетонных конструкциях ржавеет и образуются продукты ее коррозии. По объему они превышают начальный объем арматуры, что обуславливает возникновение и рост внутренних напряжений, а в дальнейшем – растрескивание бетона [78]. Сквозь поры в цементном камне к арматуре проникают воздух и влага. Из-за неравномерного их поступления к поверхности металла на разных участках наблюдаются разные потенциалы – протекает электрохимическая коррозия, скорость которой зависит от влагопроницаемости, пористости бетонного камня и наличия в нем трещин [5, 133]. Присутствие в воде растворенных веществ обуславливает усиление коррозии арматуры с повышением концентрации электролита.

Таким образом, долговечность бетонных и железобетонных конструкций определяется условиями внешней среды, т. е. климатом, составом возду-

ха, воды и грунта, а также особенностями контакта между внешней средой и наружными поверхностями конструкции.

1.4 Особенности коррозии бетона и железобетона в различных климатических условиях и морской воде

Большое влияние на коррозионные повреждения железобетонных конструкций оказывает окружающая среда (водовоздушная среда, грунтовые воды и присутствующие в них агрессивные вещества) [5, 76, 78, 133, 144, 178, 206]. Для анализа возможных процессов, возникающих при контакте среды и материала сооружений, необходимо знание характеристик окружающей среды, агрессивных по отношению к железобетону, и поведения в различных условиях бетонов и арматуры различного вида и состава [78].

В проекте стандарта ИСО принят строгий подход к классификации внешней среды, воздействующей на бетон. В его первой части среда классифицируется по химическому (коррозионному) агрессивному воздействию на бетон, при этом каждый класс характеризуется видом агрессивного соединения и его концентрацией в воздухе, грунте или воде. Во второй части стандарта классифицируется внешняя среда по климатическим воздействиям. Требования же к бетону, предназначенному для работы в средах того или иного класса, должны быть нормированы в другом стандарте, где указывается возможность придания ему стойкости средствами первичной защиты: выбором цемента, понижением проницаемости, введением специальных добавок [78].

При длительном выдерживании бетона на воздухе на его поверхности под воздействием содержащейся в нем углекислоты образуется очень тонкая (5–10 мкм) защитная пленка (этот процесс называется карбонизацией), которая не растворяется в воде и не взаимодействует с сульфатами [15, 20]. Обогащение раствора (воды) углекислотой может осуществляться, например, в результате биохимических процессов. Увеличение содержания CO_2 сверх

равновесного создает условия для растворения карбонатной пленки, т.е. вода приобретает агрессивные свойства по отношению к цементному камню бетона. Известно также, что процессы карбонизации в бетоне вызывают коррозию находящейся в нем арматуры [15, 20].

Воздействие влаги на процесс разрушения материала неоднозначно: в одних случаях она как поверхностно-активное вещество ускоряет разрушение, в других, являясь хорошим растворителем, действует в качестве химически активной агрессивной среды [15, 218]. В случае, когда конструкция только частично погружена в агрессивную воду, возможны ее капиллярный подсос и кристаллизация солей в бетоне той части конструкции, которая расположена выше уровня грунтовых или поверхностных вод [78, 133]. Растворенные в воде соли могут оказаться опасными и привести к появлению в бетоне внутренних напряжений.

Показатели прочности и деформативности бетона, эксплуатирующегося в условиях попеременного холодного и теплого климата, зависят в основном от его водонасыщения, разницы температур и количества циклов замораживания и оттаивания [75, 80, 144]. С увеличением водонасыщения сверх предельной величины замерзающая в порах бетона вода кристаллизуется. Из-за ее аномального расширения при переходе в лед и особенно из-за невозможности отжатия в свободные объемы пор в бетоне появляется избыточное внутреннее давление, способное создавать предельные растягивающие напряжения в их стенках и приводить к существенным изменениям структуры бетона, снижающим его прочностные свойства. Как и в обычных бетонах, в которых поры образуются при избыточном количестве воды в цементном тесте, в высокопрочных бетонах можно создавать искусственные замкнутые поры путем вовлечения воздуха в процессе перемешивания бетонной смеси [15, 156], для чего в нее включают структурообразующие добавки. Искусственное образование такого вида пор увеличивает долговечность бетона при многократном замораживании и оттаивании.

Морская вода относится к наиболее распространенным природным

многокомпонентным средам. В ней содержатся соли-электролиты: хлорид натрия, сульфат и хлорид магния, сульфат кальция. Состав воды в разных морях близок и различается лишь концентрацией солей [78]. Представление о механизме разрушения бетонов в морской воде дано в работах [155, 282]. Ее коррозионное действие определяет главным образом $MgSO_4$, который реагирует с гидроксидом кальция с образованием гипса и гидроксида магния. Образовавшийся гипс, реагируя с выделяющимся при гидролизе силикатов кальция гидроксидом кальция, образует гидросульфалюминат кальция. Одновременно идут процессы образования гидрохлоралюмината кальция и, возможно, туамазита [235].

Самым неустойчивым компонентом бетона является цементный камень. Он более химически активен по сравнению с заполнителем и вследствие этого в большей степени подвержен опасности разрушения в результате химического действия агрессивной окружающей среды. При соединении цемента с водой происходят процессы гидролиза и гидратации минералов цементного клинкера, в результате чего образуются сложные гидратированные соединения. Уже процессы твердения в бетоне могут сопровождаться коррозией цементного камня [78, 155, 255]. Вопрос о влиянии вида цемента исследован многими учеными. Например, считается, что неуклонное стремление повысить марку цемента привело к повышению средней тонкости его помола, а это в свою очередь обусловило увеличение степени гидратации цемента в начальный период и уменьшение клинкерного фонда в затвердевшем цементном камне, что снижает его способность к самовосстановлению [78].

Стойкость бетона в морской воде определяется во многом минералогическим составом цемента, и проблема ее повышения может быть решена применением пуццолановых цементов, значительно более химически стойких по отношению к содержащимся в ней солям или другим вяжущим. В то же время А. Г. Федоров, крупный инженер-строитель морских портов, утверждал, что главным в придании стойкости морским сооружениям является получение бетона высокой плотности (непроницаемости) [78].

Для морских сооружений, расположенных в суровых климатических условиях, что характерно для РФ, к задаче придания бетону коррозионной стойкости в морской воде добавляется задача придания ему морозостойкости. Эта проблема занимала в первую очередь отечественных исследователей, и здесь именно им принадлежит решение проблемы, которое основывается на осуществлении комплекса технических мероприятий, обеспечивающих получение стойкого бетона и железобетона для морских сооружений различного назначения [78].

Необходимо остановиться на исследованиях В. М. Москвина и учеников его школы по оценке влияния отрицательных температур на расчетные характеристики бетона [155], а также результатах исследований по влиянию видов статического и переменного (динамического) [259] напряженных состояний бетона на такой важнейший показатель его долговечности, как морозостойкость. При напряжениях выше R_t^0 (нижней границы области развития микротрещин в структуре бетона при сжатии), по О. Я. Бергу [25], наблюдается снижение морозостойкости бетона. Особенно это характерно для железобетонных конструкций, например пролетных строений и опор мостов, подвергающихся действию многократно повторяющихся нагрузок [78]. Данный негативный фактор в большей степени свойствен тяжелым бетонам на природных плотных заполнителях, воспринимающим подобные нагрузки, и в меньшей степени – легким бетонам на пористых заполнителях, где соотношение коэффициентов линейного температурного расширения и модулей упругости пористого заполнителя с частично проникшей в его поры растворной частью и их значениями в затвердевшей растворной части бетона может приближаться к 1,0 [117, 128, 174]. По этой причине в последние 30 лет при строительстве мостов за рубежом отказываются от использования тяжелых бетонов, заменяя их на легкие, в частности на высокопрочный керамзитобетон [78, 128, 178, 184]. По данным [112, 186], переход в мировой практике на легкобетонное мостостроение позволяет сокращать материаль-

ные затраты на возведение пролетных строений мостов более чем на 1/3, а межремонтный срок эксплуатации увеличивается почти в 2 раза.

Большинство исследователей подчеркивают первостепенную роль плотности бетона [143, 163, 200]. В частности, в работе [156] указывается, что химические процессы при действии морской воды идут только при ее проникании в бетон, т.е. при недостаточной его плотности. Разрушение бетона возможно из-за накопления в его порах солей, их кристаллизации и дальнейшего перехода из безводной или маловодной формы в кристаллогидраты с высоким содержанием воды [78]. Наиболее часто такие явления наблюдаются в морских сооружениях, которые частично погружены в воду и имеют открытую для испарения поверхность. В таких сооружениях, если не принять необходимые меры, возможно накопление раствора солей за счет капиллярного подсоса воды и последующего ее испарения из наружных частей конструкции [78].

Только при соответствии свойств бетона внешним воздействиям возможно длительное существование сооружений [77]. Например, известно, что нельзя армировать бетон, в состав которого входит хлористый кальций (больше 2 % от массы цемента), поскольку он ускоряет коррозию арматуры как на воздухе, так и в воде [5, 241]. Для морских условий рекомендуется использовать шлакопортландцемент с добавкой доменного шлака на низкоалюминатном клинкере – C_3A менее 4 % при повышенной тонкости помола (удельная поверхность более $4\ 500\ \text{см}^2/\text{г}$). Необходимо тщательно подбирать добавочные компоненты [241]. Например, о влиянии добавки молотого известняка на морозостойкость бетонов в литературе имеются противоречивые сведения. Так, были испытаны бетоны с расходом цемента $250\ \text{кг}/\text{м}^3$ на гранитном щебне с заменой 25 % цемента молотым известняком [23]. Сравнительные испытания на равноподвижных смесях показали снижение морозостойкости в 2 раза при уменьшении прочности в среднем на 25 %. В работе [226] показано, что при одинаковом В/Ц бетоны на цементах с добавкой до

30 % молотого известняка обладают той же морозостойкостью, что и без добавки.

Есть много примеров, когда сооружения из одинаковых материалов длительно существовали в одних условиях и быстро разрушались в других. Так, на побережье Средиземного моря сохранились сооружения, построенные римлянами на пуццолановом вяжущем около 2 000 лет назад [78]. В то же время на побережье Баренцева моря, где сооружения в приливно-отливной зоне подвергаются более чем 300 циклам замораживания и оттаивания в год, при насыщении морской водой обычные бетоны разрушаются в течение нескольких дней. Устойчивыми в этих условиях оказываются только специальные бетоны [78].

Вопросы коррозии арматуры и железобетонных конструкций в различных условиях эксплуатации детально рассмотрены в [5, 78]. Коррозии и защите бетона гидротехнических сооружений посвящены работы [42, 119, 167], содержащие обширный экспериментальный материал. Защита от коррозии железобетонных конструкций транспортных сооружений рассматривается в работах [12, 84, 253].

В работе [64] осуществлен анализ массовых повреждений свай в морских сооружениях на черноморском побережье. Статистическая обработка результатов обследования, при котором фиксировалось появление трещин в зоне переменного горизонта воды на сваях, выявила вполне четкую картину [64]. Обследование центрифугированных опор контактной сети на линиях в местности с континентальным климатом показало преимущественное повреждение в виде продольных трещин, появившихся из-за перепада температур по сечению опор, освещаемых солнцем, при неравномерном их прогреве, что было подтверждено расчетом температурных напряжений. Такой вид повреждений создает опасность коррозии арматуры [78, 155]. При обследовании таких же опор на участке, где линия железной дороги проходила вдоль мелкого водоема с минерализованной водой, было обнаружено развитие коррозии арматуры и бетона в виде шелушения со стороны водоема [78, 84]. Мест-

ность характеризуется сильными ветрами, переносящими брызги воды, содержащей соли [64].

Таким образом, в естественных условиях обычно одновременно проявляется несколько видов коррозии бетона, но один из них является ведущим, как следует из работ [5, 15, 28, 68, 78, 84, 119, 133]. В этом случае важно получение сравнительных данных стойкости бетонов в морской воде и в климатических условиях морского побережья. Недостаточно изученным является стойкость бетонов к биоповреждениям.

1.5 Биологическая деструкция бетонов и других цементных композитов

Строительные материалы и изделия в процессе эксплуатации в отдельных зданиях и сооружениях подвергаются разрушающему действию биологически активных сред [8, 9, 32, 33, 34, 110, 150, 217, 276]. Биологическая коррозия – особый ее вид, связанный с повреждением материалов микро- и макроорганизмами (плесневыми грибами, бактериями, актиномицетами, а также отдельными растениями, некоторыми животными) [32, 33, 34, 284]. Биоповреждения материалов проявляются особенно интенсивно в условиях с высокой влажностью [32, 52, 134, 194, 248, 272]. Ущерб, наносимый зданиям и сооружениям в результате биологических разрушений, составляет многие десятки миллиардов долларов ежегодно [8, 32, 33, 34].

Для биоповреждений характерны широкий диапазон видовой разнообразия микроорганизмов и фронта повреждаемых объектов, их динамичность во времени и пространстве, постоянное пополнение за счет новых создаваемых человеком материалов, вновь вовлекаемых во взаимоотношения с ними видов и групп. При этом характер отношений организма и объекта в значительной степени зависит от того, в какой среде – водной, воздушной или наземной возникает и развивается биоповреждающий процесс. Изучение этих отношений дало повод рассматривать их как принцип мозаичности в появлении биоповреждающей деятельности живых организмов, имея при

этом в виду, что источники биоповреждений могут проявиться почти в любой группе живых организмов и объектом их нападения может стать почти любой материал или изделия из него. Кроме деструкции материалов, биоразрушение зданий жилого и общественного назначения вызывает снижение уровня здоровья людей, происходит потеря их трудоспособности за счет ухудшения городской среды обитания [8, 10, 63, 65, 150, 151, 274]. Целый ряд трудноизлечимых и опасных для жизни патологий возникает в последнее время из-за резкого падения иммунной реактивности человека. По статистическим данным, 50 % заболеваний бронхиальной астмой связано с поражением микромицетами.

Данные литературы свидетельствуют, что более 40 % общего объема биоповреждений связано с деятельностью микроорганизмов – бактерий и грибов. Анализ микрофлоры, выделенной с поврежденных объектов, позволяет определить доминирующие в процессе биоповреждений виды бактерий – сульфатредуцирующих, тионовых, сероокисляющих, аммонифицирующих, нитрифицирующих, денитрифицирующих, водородоокисляющих, железобактерий, целлюлозоразрушающих, углеводородоокисляющих: *Thiobacillus thioparus*, *Nitrobacter vinogradskii*, *Nitrosomonas europaeal*, *Nitrosocystis gen*, *Micrococcus varians*, *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium sp.*, *Serpula lacrimans* и т. д., а также мицелиальных грибов, относящихся к классу настоящих грибов: *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *A. terreus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotti*, *Penicillium funiculosum*, *P. chrysogenum*, *P. cyclopium*, *Trichoderma viride* и т. д.

Бактерии размножаются в жидких средах, то есть на материалах, достаточно увлажненных или погруженных в жидкость, что характерно, например, для трубопроводов и т. д. При недостатке влаги развитие бактерий подавляется, и они уступают место грибам, которые также развиваются при влажности выше 75 % [50, 63, 114, 122, 133, 193, 264, 276].

Впервые предположение о возможном участии бактерий в коррозии цемента было высказано в 1901 г. При обследовании водопроводного канала в поверхностном слое поврежденного цемента были найдены нитрифицирующие бактерии, из которых наиболее сильное воздействие на размягчение материала оказывала *Bacterium croceum* [95]. В 1925 г. было зафиксировано значительное повреждение Шоллар-Бакинского бетонного водопровода. Установлено, что размягчение бетона обусловлено сульфатным перерождением последнего, причем, кроме гипса, измененный бетон содержал до 22 % сульфоалюмината кальция [201].

На наружных бетонных стенках силовой и шлюзовой станций Свирь ГЭС образовались наплывы, состоящие преимущественно из окиси кальция, которые затем сформировались в гроздя слизистой массы, достигавшие 3 см толщины, из которой были выделены ряд бактерий (нитрифицирующие, денитрифицирующие, тионовокислые, сбразживающие сахара) и грибы *Oospora lactus*, *Candida* sp., *Sporothrichum* sp. [95, 201].

На сырых стенах каменных зданий и сооружений Б. Л. Исаченко [92] обнаружил тионовые и нитрифицирующие бактерии. Механизм их воздействия на бетон, по его мнению, можно представить следующим образом. При твердении бетон покрывается защитной пленкой из углекислого кальция, которая, пока цела, препятствует диффузии воды внутрь бетонных изделий и тем самым защищает их от коррозии. Тионовые бактерии, поселяющиеся на поверхности карбонатного слоя, разрушают его, изменяя рН окружающей воды за счет выделяемой ими кислоты. Кроме того, они продуцируют сульфаты, которые образуют гидросульфоалюминат, ускоряющий разрушение данного материала.

Из образцов поврежденного бетона портов, взятых в районе Черного моря, был выделен широкий набор бактерий: сульфатредуцирующие, тионовые, нитрифицирующие, денитрифицирующие, маслянистые, уrolитические и другие [114, 201]. Механизм их действия Л. И. Рубенчик описывает следующим образом. Окисляющие серу денитрифицирующие бактерии образуют

серную кислоту, разрушающую защитный карбонатный слой на поверхности цементного камня, в результате чего морская вода, обогащенная сульфатами, проникает внутрь материала. При их взаимодействии с гидратом окиси кальция образуется либо гипс, либо сульфоалюминат кальция, которые и вызывают коррозию цементного камня. Жизнедеятельность маслянокислых бактерий характеризуется образованием масляной кислоты, растворяющей карбонатную пленку. При гидролизе уротитическими бактериями мочевины образуются аммиак и углекислый газ. Последний может разрушающе действовать на карбонатную пленку. Затем сульфаты морской воды вступают в реакцию с Ca(OH)_2 в цементе, причем в присутствии аммиака образуется двойная соль $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая благодаря хорошей растворимости в воде легко вымывается из цемента, что и приводит к его коррозии. На основании этих исследований Л. И. Рубенчик пришел к выводу, что нитрифицирующие и маслянокислые бактерии обуславливают выщелачивание кальция из цемента и снижение вследствие этого механической прочности исследуемых цементных образцов. Разрушение цементного камня он объяснил тем, что в результате жизнедеятельности микроорганизмов образуются органические и неорганические кислоты, растворяющие защитную карбонатную пленку на поверхности бетона, что открывает сульфатам доступ вглубь материала, где происходит образование гидросульфоалюмината кальция.

Заметный успех в изучении механизма коррозии бетонных канализационных труб, ведущим фактором которого единодушно признаются микроорганизмы, достигнут микробиологами [8, 162]. Согласно данным указанных авторов, первичным коррозионным агентом является сероводород (H_2S), продуцируемый преимущественно сульфатредуцирующими бактериями, а на второй стадии к процессу присоединяются аэробные тионовые бактерии, окисляющие сероводород и другие серосодержащие соединения (тиосульфат, политионаты, серу) до серной кислоты.

Тионовые бактерии – главные агенты коррозионных процессов в бетоне подземных сооружений, омываемых сероводородными минерализованными водами [92, 114, 247]. Так как они размножаются только в строго определенных границах окислительно-восстановительного потенциала и pH среды, их заселение на поверхность бетона происходит в локальных точках, где созданы благоприятные условия для их жизнедеятельности. Тионовые бактерии, в частности *Thiobacillus thioparus*, из-за высокой щелочности конденсата окисляют H_2S , CaS и SO до серной кислоты, которая, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образует двуводный гипс. Со временем в результате воздействия серной кислоты нарастает площадь пораженных микрзон и происходит полная нейтрализация (сульфатизация) всей поверхности бетона. Накопление H_2SO_4 и падение pH до 1–4 обуславливают смену форм тионовых бактерий *Thiobacillus thioparus* на *Th. thiooxidans*. Одновременно с этим при концентрации на поверхности бетона серной кислоты с pH 1–2 происходит прямое химическое окисление до H_2SO_4 . Постепенное проникновение серной кислоты вглубь бетона вызывает активное его разрушение от поверхности внутрь.

А. М. Рожанской и др. [191, 247, 248] были проанализированы 89 образцов корродированных железобетонных конструкций, отобранных на Кировоградском, Каменец-Подольском и Киевском мясокомбинатах. Зафиксировано наличие на них аммонифицирующих, нитрифицирующих, денитрифицирующих, тионовых и сульфатредуцирующих бактерий. Наиболее опасны для конструкций подобного типа, по мнению авторов, представители двух последних типов.

Следует отметить, что численность и частота встречаемости сульфатредуцирующих и тионовых бактерий в строительных конструкциях различна в зависимости от этапа их эксплуатации. Например, в 99 и 80 % образцов бетона и штукатурки, отобранных до ремонта, обнаружены соответственно сульфатредуцирующие и тионовые бактерии, а спустя 6 месяцев после ремонта они зафиксированы в 70 и 30 % проб. Вполне вероятно, что бак-

терии цикла серы в подобной экологической обстановке могут быть своеобразным индикатором коррозионного состояния строительного материала или железобетонной конструкции [8].

Коррозию бетонных конструкций вызывают и дереворазрушающие грибы – *Serpula lacrimans*, *Poria vaporaria*. Они обычно заселяют деревянные конструкции, но, натолкнувшись на преграду из бетона или кирпича, покрывают ее своими тяжами, а иногда проникают вглубь. Серьезное повреждение бетонных стен, развивающееся по подобному механизму, было обнаружено в экспериментальном туннеле Варшавского метро [34].

Изучение состояния материалов в условиях воздействия микроорганизмов и натурные обследования зданий и сооружений свидетельствуют о снижении прочностных показателей, разрушении бетонных и кирпичных изделий, отслаивании штукатурных покрытий, обесцвечивании или образовании пигментных пятен на покрытиях, растворении стекла, разбухании шпаклевок [32, 33, 34, 150, 193].

Более всего подвержены биоразрушениям целлюлозосодержащие материалы. Например, грибы способны уничтожить конструкции из древесных материалов за несколько месяцев [32, 34, 65].

Степень разрушительного воздействия микроорганизмов определяется физическими, химическими, биологическими и другими факторами [32, 193, 229, 287]. Поражение наиболее интенсивно идет при повышенной влажности, относительно высоких температурах, обилии пыли и загрязнений органической природы [32, 36]. При благоприятных для развития микроорганизмов условиях разрушительные процессы начинаются с переноса их на поверхность изделий, адсорбции, образования и роста микроколоний за счет разрастания гифов и спор, сопровождающегося выделением продуктов метаболизма, их накоплением и коррозионным воздействием. Интенсивность протекания данных процессов определяется показателями самого материала: структурой и химическим составом его компонентов; технологией изготов-

ления; степенью старения; наличием в нем минеральных и органических загрязнений, биозащитных компонентов [32, 36].

Интенсивное развитие коррозии бетона и железобетона мицелиальными грибами наблюдается в условиях техногенных сред на предприятиях агропромышленного комплекса (мясокомбинатах, молокозаводах, хлебозаводах, винзаводах, птицефабриках, животноводческих фермах и др.). Высокая влажность воздуха, наличие органических веществ (белков, жиров, углеводов и продуктов их гидролиза), мочевины, аммиака, углекислого газа, растворов солей создают благоприятные условия для интенсивного развития активных в коррозионном отношении микроорганизмов. При этом совмещаются процессы химической коррозии в результате воздействия агрессивных веществ, содержащихся в контактирующей со строительным материалом среде (мочевины, крови, молока, жира и т. д.), с биологической коррозией вследствие выделения органических веществ, аминокислот, ферментов и др. в процессе метаболизма микроорганизмов, развивающихся на материалах [9, 32, 81, 193, 194].

Значительные результаты были получены по предотвращению биоповреждений бетона в средах мицелиальных грибов группами исследователей под руководством В. Т. Ерофеева, В. Ф. Смирнова и А. Ю. Лугаускаса [32, 83, 139, 150, 168]. Ими были изучены и обобщены отечественные и зарубежные исследования биологической коррозии и сопротивления материалов (в первую очередь бетонов) в биологических средах, проведены идентификация и классификация микроскопических организмов, обнаруженных в зданиях различного назначения (сельскохозяйственных, вокзалах, жилых домах, цехах перерабатывающей промышленности). Рекомендованы конкретные составы материалов и технологии для предохранения конструкций и сооружений от биоповреждений. Разработаны способы повышения биостойкости композитных материалов посредством пропитки готовых изделий фунгицидными соединениями или их введения в составы материалов (в том числе бетонов) во время их приготовления, а также включения модифицированных

заполнителей и наполнителей, содержащих в пористой структуре фунгицидные компоненты.

Наиболее эффективным способом защиты строительных конструкций от поражений микроорганизмами является применение биоцидных соединений, к которым относятся фунгициды [12, 32, 35, 36, 78, 83, 85, 90, 150, 186, 191, 262, 272]. Контактная с клеточной оболочкой гриба, они проникают в клетку и вступают во взаимодействие с ее компонентами, подавляя биосинтез. Многие классы фунгицидов вызывают дезорганизацию клеточных мембран, что приводит к увеличению проницаемости последних, выходу белков и эндогенных ферментов из клеток мицелия в культуральную жидкость. Фунгициды подавляют развитие микроорганизмов также за счет снижения поступления питательных веществ из внешней среды в клетки.

Таким образом, налицо важнейшая проблема изыскания путей повышения биологического сопротивления и биологической долговечности конкретных материалов и конструкций, теоретического конструирования и проектирования железобетонных изделий с учетом физико-химического взаимодействия их с внешней средой.

1.6 Технология изготовления бетонов и пути обеспечения долговечности цементных композитов и изделий на их основе

Представленный выше анализ показывает, что для обеспечения безаварийной эксплуатации конструкций при наличии коррозионных воздействий необходимо стремиться к выполнению следующих условий: соблюдению проектных требований по прочностным и деформативным свойствам бетона и арматуры на весь период эксплуатации конструкций (1); выбору специальных мер защиты бетона и арматуры в соответствующих условиях эксплуатации (2); определению расчетного срока службы при эксплуатации в различных агрессивных средах (с учетом применения различных видов защиты или без них) (3). Первые два условия являются технологическими и

связаны с применением следующих видов защиты [15, 66, 85, 166, 214, 219, 234]: первичной, которая обусловлена выбором специальных составов бетона и технологий бетонирования конструкций, обеспечивающих их стойкость в соответствующих слабоагрессивных средах; вторичной, связанной с поверхностной защитой конструкции специальными покрытиями, защищающими ее от проникновения агрессивных сред. Третий – расчетный метод защиты пока находится в стадии разработки, отдельные интересные выводы по которому рассмотрены в [241].

Один из основных путей повышения долговечности бетонных конструкций, эксплуатируемых при воздействии различных агрессивных сред, – создание плотного бетона. Высокопрочные бетоны, имеющие, как правило, достаточно однородную структуру и повышенную плотность, более устойчивы при работе в экстремальных условиях [19, 68, 76]. При этом очень важно обеспечить получение эффективного защитного слоя (в конструкциях, предназначенных для работы в агрессивных условиях, толщина защитного слоя должна быть не менее 20 мм) и повышение трещиностойкости железобетонных конструкций [20, 24, 85, 158]. Следует отметить, что роль эффективной первичной защиты особенно повысилась в последнее время в связи с разработкой и развитием использования в практике строительства, особенно на ответственных объектах, высокофункциональных бетонов (HighPerformanceConcrete – НРС по классификации fib) [7, 58, 111, 112, 117, 261].

Мировая практика свидетельствует, что высокопрочные и долговечные легкие бетоны типа НРС (показатели долговечности которых существенно выше, чем у равнопрочных тяжелых бетонов) весьма перспективны для возведения морских гидротехнических сооружений в северных приливных морях, в том числе для конструкций платформ по добыче нефти, в частности в Арктическом шельфе [28]. Современная технология бетона базируется на применении новых его компонентов: вяжущих веществ и модификаторов, активных минеральных добавок и наполнителей, армирующих волокон и т. д. [73, 85, 113, 208, 269]. Применение высокопрочных бетонов с достаточ-

но высоким коэффициентом однородности позволяет сократить расход материалов, снизить массу и стоимость конструкций, одновременно уменьшить трудоемкость их изготовления и монтажа [18, 52, 58, 60, 96, 99, 112, 113].

Первичная защита бетона от коррозии предусматривает при его изготовлении и формировании введение специальных добавок, изменяя при этом минералогический состав смеси [153, 158, 161, 182, 187, 208, 233]. В качестве добавок могут служить различные водоудерживающие, пластифицирующие, стабилизирующие добавки, химические модификаторы, аморфный кремнезем и др. [52, 54, 57, 135, 149, 153, 158, 186, 236, 258]. Ориентируясь на условия эксплуатации, при формировании цементного камня подбирают его оптимальный состав. Введение в состав цемента пуццолановых добавок обуславливает понижение основности гидросиликатных новообразований и как результат – повышение стойкости цементного камня к выщелачиванию [13, 17, 180]. В портландцемент вводят кислые гидравлические добавки, которые содержат активный кремнезем [246, 273]: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n+1) \text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся гидросиликат кальция устойчивее, чем Ca(OH)_2 .

В составы бетонов вводятся различные минеральные добавки. По данным Ю. М. Баженова [19], цементные бетоны с карбонатным и легким естественным наполнителем, а также мелкозернистые бетоны лучше сопротивляются динамическим воздействиям.

Химические добавки могут значительно улучшить эксплуатационные свойства бетона, повысить его плотность, в результате чего скорость передвижения агрессивных агентов в порах замедляется. Также при помощи химических добавок можно значительно увеличить количество условно замкнутых пор. В результате морозостойкость цементного камня возрастает в разы [21, 47, 156]. Использование полимерных модификаторов хорошо зарекомендовало себя в сухих строительных смесях различного назначения [86, 257]. Биоцидные добавки применяются для защиты бетона от воздействия различных видов мицелиальных грибов, бактерий и других микроорганизмов.

ганизмов [83, 90, 231]. Химически активные вещества биоцидных добавок заполняют поры бетона и уничтожают бактерии. Ряд добавок улучшает сразу несколько показателей [89, 149, 153, 236]. Некоторые из них могут улучшать один и ухудшать другой.

Вторичная защита бетона от коррозии предусматривает нанесение на изделия лакокрасочных материалов, защитных смесей, покрытий и облицовку различными плитами, т.е. гидроизоляцию [11, 12, 210, 216, 218, 219, 254, 256].

Наиболее эффективна комплексная защита бетона от коррозии, т.е. как первичная, так и вторичная [15, 66, 155, 156, 177, 207, 220, 234].

Существует несколько способов защиты стальной арматуры в железобетонных конструкциях от коррозии [5, 12, 89, 119, 189, 218]: облагораживание окружающей металл среды (т.е. использование качественного бетона специального состава, введение ингибиторов); дополнительная защита арматуры бетона от коррозии (пленки и т.п.); улучшение характеристик самого металла; применение неметаллической арматуры.

Для снижения негативного влияния среды портландцемента на коррозию неметаллических волокон применяют различные кремнеземсодержащие добавки. Нанодисперсный диоксид кремния – нанокремнезем (НК) достаточно широко используется в производстве бетонов различного назначения. Химическая активность нанокремнезема в сочетании с высокой удельной поверхностью позволяет ему быть эффективным компонентом современных высокопрочных бетонов [111, 172, 180]. В работе [125] показана эффективность химической модификации микрокремнезема, когда последний вводится в состав бетонной смеси в комплексе с суперпластификаторами.

1.7 Заключение по обзору литературы и выбор направления исследований

Обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы в области композиционных строительных материалов и строительных изделий

на их основе, а также опыта строительства свидетельствует о том, что для современных зданий и сооружений необходим бетон с универсальными характеристиками, прежде всего с прочностью при сжатии в пределах 35–200 МПа, с высокими прочностью при растяжении, изгибе, трещиностойкостью, ударной вязкостью и долговечностью, особенно в сложных условиях эксплуатации. Перспективными и эффективными являются порошково-активированные бетоны, относящиеся к материалам нового поколения.

Проектирование многокомпонентных составов бетонов нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности должно осуществляться с использованием следующих основных рецептурных принципов [104, 203]: 1) обязательное использование каменной муки с микрометрическими параметрами частиц как дисперсных наполнителей, являющихся реологически активными компонентами; 2) обязательное использование очень тонкозернистого кварцевого песка фракции 0,16–0,63 мм с модулем крупности менее 1,2, поддерживающего необходимое реологическое и структурное состояние водно-дисперсной смеси и увеличивающего взвешивающую способность дисперсно-тонкозернистой системы, что предотвращает оседание грубозернистого песка и щебня при расслоении бетонной смеси; 3) применение реакционно-активных пуццолановых добавок (микрокремнезем, дегидратированный каолин и др.), связывающих гидролизную известь в дополнительное количество прочных цементирующих гидросиликатов кальция для получения высокопрочных и сверхвысокопрочных бетонов (в бетонах нового поколения, прочность которых на 10–20 % ниже прочности бетонов с реакционно-активными добавками, использование пуццолановых добавок не обязательно); 4) применение качественного песка-заполнителя и щебня со специально подобранной гранулометрией, обеспечивающих высокую насыпную плотность смеси заполнителей, при этом бетоны нового поколения должны быть с пониженным содержанием песка-заполнителя и щебня, т.е. малощебеночными; 5) очень низкое отношение воды к сумме всех сухих компонентов (водотвердое отношение) в бетонной смеси, не превышающее

0,07–0,08, и чрезвычайно высокая объемная концентрация твердой фазы (не менее 80–85 %); 6) обязательное использование высокоэффективных суперпластификаторов, обеспечивающих диаметр расплыва (из конуса Хагермана) цементных суспензий и суспензий смеси цемента с каменной мукой (в соотношении «цемент : каменная мука» 1 : 0,5÷1:1) в пределах 260–350 мм при В/Ц (В/Т) не более 0,18 (0,2). К этим принципам следует также добавить методы использования в составах активированных компонентов, и в первую очередь воды затворения, а также биоцидных добавок.

В настоящее время одной из важнейших задач исследования высокопрочных бетонов является получение новых данных, способствующих более широкому их внедрению. Рациональное применение строительных композиционных материалов должно основываться на глубоком исследовании стабильности их свойств (стойкости) в условиях воздействия механических нагрузок и агрессивных сред.

Для проведения исследования выбраны материалы различной структуры на модифицированных связующих, имеющие в своем составе активные минеральные добавки в сочетании с суперпластификаторами в виде различных многокомпонентных паст и суспензий, содержащих стабилизирующие компоненты ультрадисперсного и микрометрического размерного уровня. Важно проведение оптимизационных исследований материалов по показателям статической и динамической прочности, долговечности в условиях воздействия силовых нагрузок. Необходимо выявление закономерностей деформирования и разрушения цементных композитов на основе комплексного сочетания методов получения полных равновесных диаграмм деформирования, лазерной голографической интерферометрии и т. д.

Внешними агрессивными факторами являются физические, химические, биологические среды. При этом в качестве основных следует рассматривать влажностные, температурные, микробиологические среды, характерные для районов морского побережья и тропического климата, а химические среды в комплексе с другими – в качестве сред, приводящих к преждевре-

менному старению материалов и усилению повреждений от климатических факторов.

Исследования выполнены в четыре этапа. На первом проведены комплексные исследования по установлению количественных зависимостей свойств материалов нового поколения с последующим сравнением их физико-технических свойств с материалами старого и переходного поколений. Исследования на втором этапе направлены на оптимизацию составов, включающих различные наполнители, а также биоцидные добавки. На третьем этапе исследования посвящены изучению сопротивления разрушению (стойкости) цементных композитов под действием силовых нагрузок. Исследования на четвертом этапе направлены на изучение стойкости композитов в условиях биологических и температурно-влажностных сред в лабораторных и натуральных условиях.

2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Цель и задачи исследования

Целью работы является проведение комплексных исследований способности порошково-активированных бетонов сопротивляться воздействию статических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред в лабораторных и натуральных условиях. Для ее достижения были поставлены следующие задачи.

1. Составить обзор отечественной и зарубежной литературы по долговечности бетона и железобетона в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, химических и биологических агрессивных сред, морской воды и различных климатических факторов и выделить пути обеспечения стойкости цементных композитов и изделий на их основе за счет внедрения порошково-активированных бетонов с повышенными показателями плотности и прочности.

2. Обосновать для проведения исследований составы цементных матриц порошково-активированных бетонов: 1) цемент, молотый наполнитель, пластификатор, вода, биоцидная добавка (матрица первого рода); 2) цемент, молотый наполнитель, тонкий наполнитель фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм, пластификатор, вода, биоцидная добавка (матрица второго рода); 3) матрица первого рода или матрица второго рода, включающая мелкий заполнитель фракции 1,0–5,0 или 0,63–5,0 мм (матрица третьего рода).

3. Исследовать влияние комплексных добавок на процессы структурообразования и формирование структуры твердой фазы на различных стадиях гидратации портландцемента и произвести подбор химических, тонкодисперсных и мелкозернистых минеральных компонентов, способствующих увеличению подвижности смеси и прочности порошково-активированных бетонов.

4. Провести сравнительные исследования структуры, прочности, де-

формативности, механики разрушения цементных композитов различного типа с помощью механических, физико-химических, включая лазерную интерферометрию, и других методов. Получить количественные зависимости показателей стойкости порошково-активированных бетонов в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и климатических сред.

5. Установить возможности улучшения физико-механических свойств и стойкости цементных композитов за счет отдельного и совместного введения дисперсных добавок, суперпластификаторов, биоцидных препаратов и ингибирующее действие последних на микромицеты, участвующие в биодegradации.

6. Провести комплексные исследования по оценке поражаемости цементных композитов различного состава, включающих активированную воду затворения, пластификаторы, пигменты, наполнители, дисперсную арматуру и мелкозернистые наполнители, биологически активными средами в лабораторных и натуральных условиях климата морского побережья.

7. Подтвердить высокую стойкость разработанных цементных композитов в морской воде и в воздушной среде в условиях жаркого климата, характеризующихся воздействием ультрафиолетового облучения, переменной и повышенной влажности, солевого тумана, циклически действующих положительных и отрицательных температур.

8. Дать предложения по практическому использованию порошково-активированных бетонов нового поколения в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред.

2.2 Применяемые материалы

В качестве вяжущих материалов использовались бездобавочные цементы различных производителей: ООО «Ульяновскцемент», ПАО «Мор-

довцемент», ООО «Красноярский цемент», ЗАО «Осколцемент», ООО «Холсим (Рус)», АО «Чеченцемент». Характеристики, свойства, химический и минералогический состав используемых цементов приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

В качестве пластифицирующих добавок использовались следующие.

- ***Гиперпластификатор (ГП) серии «Melflux»*** – «Melflux 1641F» на основе поликарбоксилатных эфиров (производитель – компания Degussa-ConstractionPolymers, SKWTrostberg, Германия), по строению – привитые сополимеры. Отличаются тем, что диспергирование (дефлокуляция, разрушение агломератов, пластификация) происходит по электростерическому принципу.

- ***Суперпластификатор серии «MelmentF10»*** – сульфонированный порошковый продукт поликонденсации на основе меламина, полученный методом распылительной сушки. Оптимизирован для пластификации и уменьшения расхода воды для смесей на основе цемента и гипса (производитель – BASFConstractionPolymers, Trostberg, Германия).

- ***Комплексная добавка – гиперпластификатор «Хидетал-ГП-9γ»*** (производитель – ООО «УК ГП СКТ-Стандарт», г. Коломна). Пластифицирующая добавка последнего поколения поликарбоксилатного состава. Важное свойство ее в бетоне – длительная сохраняемость подвижности бетонной смеси, что особенно важно при перевозке ее в условиях крупных городов и на дальние расстояния.

- ***Гиперпластификатор «Siko Visko Create 20 Gold»*** получают методом поликонденсации. Представляет собой водный раствор химически модифицированных поликарбоксилатов – вязкая жидкость желтоватого цвета.

Характеристики гиперпластификаторов приведены в таблицах 2.3 – 2.5.

Таблица 2.1–Химический состав портландцементов

№ п/п	Наименование цемента по ГОСТу. Предприятие (страна)-изготовитель	Химический состав, %													
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SrO	MnO	ZnO	Cr ₂ O ₃
1	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. АО «Ульяновскцемент» (Россия, г. Ульяновск)	62,24	19,57	5,24	2,41	3,09	5,41	0,389	0,334	0,601	0,040	0,065	0,341	0,177	0,019
2	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ООО «Красноярский цемент» (Россия, г. Красноярск)	64,30	19,66	5,10	3,63	3,72	1,79	0,575	0,270	0,196	0,103	0,041	0,202	0,325	0,012
3	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ПАО «Мордовцемент» (Россия, п. Чамзинка)	60,33	23,50	5,40	3,79	3,47	1,30	1,100	0,385	0,234	0,226	0,120	0,043	0,029	0,012
4	Портландцемент 400–Д0 ГОСТ 10178–85. ЗАО «Осколцемент» (Россия, г. Старый Оскол)	64,32	20,02	5,69	3,92	3,06	1,39	0,581	0,222	0,289	0,151	0,129	0,096	0,021	0,041
5	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ООО «Холсим (Рус)» (Россия, г. Вольск)	64,24	19,53	5,69	3,96	3,84	1,19	0,470	0,371	0,256	0,167	0,107	0,068	0,042	0,009
6	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. АО «Чеченцемент» (Россия, пос. Чирчюрт)	64,67	20,85	4,52	4,02	1,81	1,39	0,70	0,16						

Таблица 2.2 – Минералогический состав портландцементов

№ п/п	Наименование цемента по ГОСТу. Предприятие (страна)-изготовитель	Минералогический состав, %													
		3CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂ -α	2CaO·SiO ₂ -β	3CaO·Al ₂ O ₃ (куб.)	3CaO·Al ₂ O ₃ (орт.)	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	MgO	SiO ₂
1	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. АО «Ульяновскцемент» (Россия, г. Ульяновск)	62,4	0	13,3	4,1	2,5	11,6	0	2,4	0	0	0	0	3,7	0
2	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ООО «Красноярский цемент» (Россия, г. Красноярск)	67,5	0	11,9	1,9	2,4	13,6	2,7	0	0	0	0	0	0	0
3	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ПАО «Мордовцемент» (Россия, п. Чамзинка)	54,5	0	20,2	1,3	5,8	11,9	0	2,3	0	0	0	2,8	0	1,2
4	Портландцемент 400–Д0 ГОСТ 10178–85. ЗАО «Осколцемент» (Россия, г. Старый Оскол)	60,1	4,8	10,8	2,8	6,6	12,2	1,3	0	0	1,4	0	0	0	0
5	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. ООО «Холсим (Рус)» (Россия, г. Вольск)	55,8	0	23,0	2,4	4,0	11,5	0	3,3	0	0	0	0	0	0
6	Портландцемент 500–Д0 ГОСТ 10178–85. АО «Чеченцемент» (Россия, пос. Чирчюрт)	62,4	0	13,3	4,1	2,5	11,6	0	2,4	0	0	0	0	3,7	0

Таблица 2.3 – Характеристика гиперпластификаторов «Melflux 5581F» и «Melment F10»

Характеристики	Melflux 5581F	Melment F10
Внешний вид, цвет	Порошок, цвет от желтоватого до коричневого	Порошок, цвет белый
Потери при высушивании, % по массе	max 2,0	max 4,0
Насыпная плотность, кг/м ³	400–600	450–750
Реакция – pH 20% раствора t=20 °C	6,5–8,5	9,0–11,4
Рекомендуемая дозировка по отношению к массе связующего, %	0,05–1,0	0,5–1,0

Таблица 2.4 – Характеристика гиперпластификатора «Хидетал-ГП-9γ», модификация «А» (ТУ 5745-010-57330160-08)

Дозировка (по жидкому веществу), %	0,6–2,0
Прирост прочности без ТВО по сравнению с контрольным, % в 1-е сутки в 28-е сутки	до 50, до 200
Уменьшение расхода цемента при сохранении проектных прочностных характеристик во все сроки твердения, %	до 30
Морозостойкость, циклы	≥ 300
Водонепроницаемость, МПа×10 ⁻¹	≥ 16
Повышение подвижности бетонной смеси	от П1 до П5 без снижения прочности изделия, осадка конуса макс. 27 см, расплыв конуса макс. 63 см
Сокращение расхода воды в бетонной смеси, %	до 35

Таблица 2.5 – Характеристика гиперпластификатора «Siko Visko Create 20 Gold»

Основа	Водные композиции модифицированных поликарбоксилатных эфиров
Внешний вид	Мутная жидкость светло-желтого цвета
Плотность, кг/дм ³	1,055–1,070 (при 20 °C)
Содержание щелочи (экв. Na ₂ O), %	< 0,5
Показатель pH	4,0–6,0
Содержание хлорида, %	< 0,1
Дозировка жидкой добавки от массы цемента, %	0,4–2,0
Редуцирование, %	до 40

В качестве биоцидов использовались препараты «Гефлекс» и «Росима».

Тефлекс представляют собой препараты на основе соединений гуанидина. Использовались препараты промышленного применения: «Тефлекс Антиплесень» (ТУ 23-86-003-23170704-99); «Тефлекс Дезинфицирующий» (ТУ 9392-006-23170704-2004); «Тефлекс Индустриальный» (ТУ 23-86-003-23170704-99).

«РОСИМА GT» представляет собой свободный от металлов жидкий консервант для универсального использования в технических продуктах. Свободно смешивается в любой пропорции с водой, низшими спиртами и гликольэфирами и не всегда совместим с анионными системами, стабилен при температурах от -7 до $+50$ °С. Биологически активен в диапазоне рН 4–10. Состав включает нециклические ацетали, алифатические азотные и гетероциклические серо-азотные соединения. Основные физико-химические свойства биоцидных препаратов приведены в таблицах 2.6 и 2.7

Таблица 2.6 – Физические свойства препаратов «Тефлекс»

Основа «Тефлекса»	Полимерная водная композиция на основе полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полифункциональных добавок	
«Тефлекс Антиплесень», «Антисоль Тефлекс», «Реставратор Тефлекс»	Концентрация ПГМГ 1–5 % (ТУ 23-86-003-23170704-99)	
Биоцидный пластификатор «Тефлекс 5»	Концентрация ПГМГ 4,5 % (ТУ 6775-009-23170704-07)	
Средство дезинфицирующее «Тефлекс»	Концентрация ПГМГ 9,5 % (ТУ 9392-006-23170704-200 с изм. к ТУ № 1 от 15.01.2007 г.)	
«Тефлекс Индустриальный»	Концентрация ПГМГ 39,5 % (ТУ 23-86-003-23170704- с изм .к ТУ №1, 2 от 25.11.2006 г.)	

Таблица 2.7 – Физические свойства препарата «РОСИМА GT»

Внешний вид	Желтая прозрачная жидкость	
Запах	Характерный	
Плотность $d_{20/4}$, г/мл	1,01±0,02	DIN 51'757
Показатель преломления $n_{20/D}$	1,396±0,009	DIN 51'423
Вязкость, МПа·с	< 15	DIN 53'019
рН воды из-под крана	7±0,5	
Температура вспышки, °С	>100 о.с. Клевленда	ISO 2592

В качестве реологически активного дисперсного наполнителя использовалась каменная мука, приготовленная при помоле в лабораторной шаровой мельнице. Для приготовления каменной муки на первом этапе использовались следующие горные породы: гранитная каменная мука (г. Павловск), $S_{уд}$ 3 700 см²/г; гранитная каменная мука (г. Житомир), $S_{уд}$ 3 750 см²/г; известняковая мука (г. Тольятти), $S_{уд}$ 4 800 см²/г; известняковая мука (г. Стерлитамак), $S_{уд}$ 3 400 см²/г; мраморная мука, $S_{уд}$ 3 800 см²/г; микрокварц Липецкого горно-обогатительного комбината (ЛГОК), $S_{уд}$ 3 400 см²/г.

На втором этапе исследований в качестве каменной муки использовали микрокварц (ЛГОК), карбонатные породы различной дисперсности и химического состава (таблицы 2.8 и 2.9).

Таблица 2.8 – Характеристики микрокварца

Песок люберецкий (формовочный)				
Размеры сит, мм	Остатки на ситах, г	Частные остатки, %	Полные остатки, %	Модуль крупности
5	0	0	0	1,02
2,5	0	0	0	
1,25	0	0	0	
0,63	5	0,25	0,25	
0,315	205	10,25	10,5	
0,16	1620	81,0	91,5	
менее 0,16	155	7,75	102	

Таблица 2.9 – Химический состав наполнителей

Наполнитель	п.п.п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻	W	Z
Кварцевый песок	4,55	69,35	13,01	3,42	3,88	2,41	0,06	2,05	1,64	–	0,75	–
Известняк речной	43,77	0,29	0,09	0,09	51,50	4,52	0,18	0	0,04	0,007	0,65	–
Доломит горный	46,83	0	0,02	0,06	37,17	20,14	0,04	0	0,18	0,049	0,40	–
Известняк органогенный	45,74	0,116	0,033	0,034	53,100	0,295	0,208	0,004	0,226	–	–	0,003

В качестве реакционно-химических пуццолановых добавок использовали конденсированные микрокремнеземы: новокузнецкий гранулированный с ферросплавов ФС-90, ФС-75 с удельной поверхностью 460 м²/г и насыпной

плотностью 420 кг/м^3 , порошкообразный липецкий с удельной поверхностью $5\ 500 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью 175 кг/м^3 ; с содержанием SiO_2 не менее 88 % с насыпной плотностью 170 кг/м^3 и удельной поверхностью $5\ 100\text{--}6\ 500 \text{ м}^2/\text{кг}$. Характеристики микрокремнеземов представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Характеристики новокузнецкого и липецкого микрокремнеземов

Наименование материалов	Содержание SiO_2 , %		Цвет	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м^3	$\rho_{\text{нас}}$, кг/м^3	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$
	всего	в том числе аморфного				
Гранулированный МК новокузнецкий с ферросплавов ФС-90, ФС-75	87–90	85–90	Серый	2,43	400–420	4660
Порошкообразный липецкий	85,5	78–84	Темно-серый	2,25	178,8	5100
Порошкообразный липецкий МК-85	88,3	80–86	Темно-серый	2,3	167	6500
Порошкообразный липецкий МК-65	70	60–65	Темно-серый	2,3	178	6000

В качестве наполнителей микрометрического размера использовались следующие материалы.

Сажа белая марки БС-100 – тонкодисперсный осажденный диоксид кремния по ГОСТ 18307–78 (ОАО «Саранский завод «Резинотехника»», Республика Мордовия). Химическая формула – $m(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

Технический углерод марки П-803 (пылящий) – высокодисперсный углеродистый материал по ГОСТ 7885–86 (ОАО «Саранский завод «Резинотехника»», Республика Мордовия). Химический состав: С – 89,0–99,0 %; Н – 0,3–0,5, О – 0,1–10,0, S – 0,1–1,1 %.

Характеристики белой и черной сажи приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Характеристики белой сажи и техуглерода

Характеристика	Белая сажа	Техуглерод
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	100	12–250
Размер частиц	23–34 [нм]	9–320 [мкм]
Массовая доля двуоксида кремния, не менее, %	86	
Массовая доля железа в пересчете на окись железа, не более, %	0,15	-
Массовая доля алюминия в пересчете на окись алюминия, не более, %	0,15	-
Насыпная плотность	170–220 г/дм^3	400 кг/м^3
Потери при прокаливании, %	5–7	Не более 0,5

В качестве тонкозернистых наполнителей и песка-заполнителя

использовали отсеvy дробления известняка, мрамора, гранита, кварца, рассеянные на фракции 0,16–0,63, 0,63–2,5 или 0,63–5,0 мм.

При проведении исследований на первом этапе в качестве песков-заполнителей применялись сурский, красноярский и волжский пески. На втором этапе испытывались пески Смольненского карьера Ичалковского района РМ и Храмцовского карьера Ивановской области. Характеристики песков приведены в таблицах 2.12–2.16.

Таблица 2.12 – Характеристики песка Ичалковского карьера Республики Мордовия

№ п/п	Свойство	Ед. изм.	Показатель
1	Класс песка	–	1
2	Модуль крупности	–	1,7
3	Объемно-насыпная масса	г/см ³	1,35
4	Содержание пылеватых и глинистых частиц	%	2,0
5	Содержание глины в комках	%	0,2
6	Коэффициент фильтрации	м/сут	3

Таблица 2.13 – Гранулометрический состав песка Ичалковского карьера Республики Мордовия

№ п/п		Остаток на ситах, %, с размером отверстий, мм							
		5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,071	менее 0,071
1	Частные	0	0,37	3,07	17,22	48,34	27,69	2,72	0,59
2	Полные	0	0,37	3,44	20,66	69,00	96,69	99,41	100,00

Таблица 2.14 – Характеристики песка Храмцовского карьера Ивановской области

№ п/п	Наименование показателей	Требования ГОСТ 8736–93	Фактические показатели
1	Модуль крупности	2,5–3,0	2,76
2	Содержание пылеватых и глинистых частиц, %	Не более 2,0	1,0
3	Содержание глины в комках, %	Не более 0,25	Отсутствует
4	Насыпная плотность, кг/м ³		1 580
5	Содержание вредных компонентов и примесей: SO ₃ , % аморфные разновидности SiO ₂ , ммоль/л	0–1,0	0,37
		0–50	28,83
6	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов песка, Бк/кг	До 370–1-й кл.	39

Таблица 2.15 – Характеристика зернового состава кварцевого песка Ичалковского карьера Республики Мордовия

Остатки	Остатки на ситах, %, с размером отверстий, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	поддон
Частные	0,28	1,11	6,44	32,16	47,34	12,67
Полные	0,28	1,39	7,83	39,99	87,33	100

Таблица 2.16 – Характеристика зернового состава кварцевого песка Ивановского карьера Ивановской области

Остатки	Остатки на ситах, %, с размером отверстий, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	поддон
Частные	9,63	8,89	34,35	35,37	9,94	1,82
Полные	9,63	18,52	52,87	88,24	98,18	100

2.3 Методы исследования

2.3.1 Технология изготовления образцов

Образцы на основе цементных паст готовили вручную. Перед приготовлением смесей наполнители высушивали. Взвешивание цемента и наполнителей осуществлялось на электронных весах с точностью до 0,01 г. При приготовлении смесей вначале готовилась сухая смесь из цемента и наполнителей, затем она вводилась в воду. В составах с суперпластификаторами количество воды принималось таким, чтобы обеспечивалось получение теста нормальной густоты. Образцы изготавливались размерами 1×1×3, 2×2×7 и 2×2×2 см в металлических формах, которые предварительно смазывали парафином. Твердение образцов проходило в нормальных температурно-влажностных условиях или при термовлажностной обработке, после того как в течение одних суток они твердели в формах в ванной с гидравлическим затвором.

Бетонные смеси готовили с помощью миксера или бетоносмесителя гравитационного действия. Сыпучие исходные материалы бетонной смеси, а именно отдозированные по массе портландцемент, наполнители и заполнители, последовательно вводились в бетоносмеситель с водой затворения и

пластификатором, смесь тщательно перемешивалась до получения самоуплотняющейся однородной массы, заливалась в стандартные формы и уплотнялась на лабораторной виброплощадке. Образцы изготавливались размером $4 \times 4 \times 16$ см и твердели по режимам, описанным выше.

При проведении исследований, наряду с обычной водопроводной питьевой водой, использовалась технология приготовления образцов на активированной воде затворения. Вода активировалась с помощью аппарата электромагнитной активации по технологии, описанной в работах [126, 145].

Оптимальную растекаемость смесей, способность их самоуплотняться за счет самопроизвольного всплывания пузырьков вовлеченного воздуха определяли по расплыву смесей из формы-конуса Хагермана немецкой фирмы «TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH», которая состоит из трех частей: конуса Хагермана, воронки и стеклянного основания диаметром 300 мм и толщиной 5 мм. Конус Хагермана от встряхивающего столика по ГОСТ 310.4–81 при помощи воронки заполняли суспензией или раствором, затем медленно вертикально поднимали его таким образом, чтобы содержимое могло равномерно вытечь на стеклянное основание. Смесь равномерно растекалась по основанию без встряхивания, после чего штангенциркулем измеряли диаметр расплыва. Относительную степень растекания Γ определяли по формуле

$$\Gamma = (F/F_0)^2 - 1, \quad (2.1)$$

где F – диаметр расплыва; F_0 – диаметр конуса ($F_0 = 100$ мм).

Для корректировки реотехнологических свойств в соответствии с российскими стандартами использовались показатели осадки стандартного конуса ОК (см) и расплыв на встряхивающем столике.

После установления оптимального расплыва смеси из конуса изготавливались порошковые дисперсно-армированные бетоны с окончательной корректировкой содержания воды.

Для определения пластической прочности суспензий и мелкозернистых бетонов использовался пластометр, изготовленный на кафедре ТБКиВ

ПГУАС. Величину пластической прочности определяли по формуле

$$P_T = kFg/100000h^2, \quad (2.2)$$

где k – коэффициент, зависящий от угла конуса при вершине; F – нагрузка, г; h – глубина погружения конуса, см.

Для исследования биологической, химической и климатической стойкости использовались образцы – призмы размером $1 \times 1 \times 3$ см, выбор которых обусловлен спецификой проведения исследований и установления процессов деструкции материалов за более короткие сроки. Пересчет показателей на призмы базового размера может быть выполнен с помощью переходного коэффициента K по формуле, полученной В. И. Калашниковым [52]:

$$K = \sqrt[3]{\left(\frac{m}{M}\right)^2}, \quad (2.3)$$

где m и M – модули поверхности малой и большой призм, определяемые из соотношения S/V (S – площадь поверхности фигуры, см²; V – объем фигуры, см³).

2.3.2 Физико-механические методы исследования

Исследования цементов и цементного камня проводились в соответствии со следующими ГОСТами: методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема цемента – по ГОСТ 310.3–76; методы определения тонкости помола по остатку на сите и по удельной поверхности – по ГОСТ 30744–2001; метод определения водоотделения цемента – по ГОСТ 310.6–85; метод определения прочности цемента – по ГОСТ 30744–2001.

Методы определения прочности цементных композитов.

Прочность определяли при испытании образцов размерами $1 \times 1 \times 3$, $2 \times 2 \times 7$ и $4 \times 4 \times 16$ см, отвержденных в разные сроки в нормальных температурно-влажностных условиях или после термовлажностной обработки, в со-

ответствии с ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Образцы испытывали на изгиб как балку на двух опорах одиночной силой, приложенной в середине пролета. Прочность при сжатии определяли на половинках образцов-балочек, имеющих площадь поперечного сечения 1,4 и 25 см², с помощью специально изготовленного приспособления, обеспечивающего приложение нагрузки через нажимные пластинки. Для проведения исследований по определению прочности образцов на раскалывание использовалась оснастка, обеспечивающая их фиксацию в заданном положении и нагружение их граней призмами, расположенными на верхней и нижней плите нагружающего устройства. Средняя скорость нарастания нагрузки – 50 Н/с. Погрешность прибора при измерении нагрузки не более 1 %.

Значение прочности на сжатие определялось по формуле

$$R = \alpha FK_w/A, \quad (2.4)$$

где $\alpha = 0,85$ – масштабный коэффициент; $K_w = 1,0$ – поправочный коэффициент; A – площадь поперечного сечения, м².

Расчет предела прочности при изгибе производили по результатам испытания не менее пяти параллельных образцов и вычисляли по формуле

$$\sigma_\rho = \frac{3P \cdot l}{2b \cdot h^2}, \quad (2.5)$$

где P – изгибающая нагрузка, Н; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм; l – база, мм.

Значение прочности на растяжение при раскалывании вычисляли по формуле

$$R_{pp} = \gamma 2FK_w/\pi A, \quad (2.6)$$

где γ и K_w – масштабные коэффициенты, принятые по ГОСТ 10180–2012 в данном исследовании равными соответственно 0,85 и 1,0; F – усилие разрушения, Н.

Модуль упругости рассчитывали по формуле

$$E = \frac{P \cdot l_0}{\Delta l \cdot F}, \quad (2.7)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; l_0 – начальная длина образца, мм; Δl – значение абсолютной продольной деформации.

Твердость на поверхности образцов.

Определение физико-механических свойств на поверхности образцов осуществлялось путем внедрения в материал конусообразного индентора (КИ) с помощью консистомера Геплера.

Твердость (T , МПа) вычислялась по формуле

$$T = \frac{0,318 \cdot F_M}{tg^2(\alpha/2) \cdot \Delta_{15}^2}, \quad (2.8)$$

где F_M – нагрузка на индентор; Δ_{15} – глубина вдавливания через 15 мин после приложения нагрузки, мм; α – угол при вершине, град.

Испытания образцов *на сопротивление повреждению при ударе* проводили падающим грузом на основе ASTM D7136 (Standard Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composite to a Drop – Weight Impact Event) по методу А, который состоит в том, что образцы подвергались удару с одинаковой (нормированной по толщине образца) энергией. Копер оборудован необходимой аппаратурой для осуществления записи зависимости силы и энергии от времени и перемещения в процессе контакта ударника с образцом непрерывно или через определенные интервалы времени. Количество точек для одного испытания принималось не менее 100.

Записывались в протокол испытаний: глубина отпечатка, размеры и площадь зоны повреждения, F_1 , F_{\max} , E_1 , E_{\max} .

Энергию удара E_i , Дж, вычисляли по формуле

$$E_i = C_E \cdot h, \quad (2.9)$$

где $C_E = 6,7$ – коэффициент нормирования энергии удара по толщине образца, Дж/мм; h – толщина, образца, мм.

Типичная кривая зависимости контактной силы от времени приведена на рисунке 2.1.

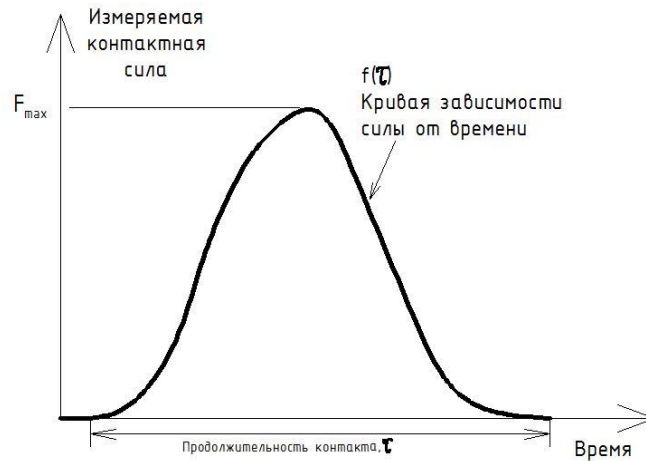


Рисунок 2.1 – Типичная кривая зависимости силы ударника от времени

Из зависимости контактной силы от времени определяют силу F_1 и максимальную силу F_{\max} . Из зависимости энергии от времени определяют энергию E_1 (при значении силы F_1), поглощенную энергию E_{\max} (при значении силы F_{\max}). По любой из зависимостей определяют продолжительность контакта t_c . Интегральная сумма изменяющейся величины силы ударника во времени контакта с образцами является характеристикой импульса ударника.

Оценка трещиностойкости образцов проводилась по ГОСТ 29167–91 «Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении образца».

Характеристики трещиностойкости определяли на образцах-балочках размером $4 \times 4 \times 16$ см с предварительно наведенной начальной трещиной, которую получали на готовом образце посредством контролируемого пропила на глубину 4 мм алмазным диском толщиной 1 мм [1, 94, 131, 132].

Для получения равновесной диаграммы «усилие – перемещение» (« $F - V$ ») при испытаниях образцов повышенной хрупкости (высокопрочных) на трещиностойкость была использована установка повышенной жесткости. На основании данных усилия F и перемещения V строилась диаграмма « $F - V$ », показанная в приложении А. Далее экспериментальную диаграмму трансформировали в расчетную по требованиям ГОСТ 29167. С этой целью, пользуясь средствами графического редактора AutoCAD, по набору данных вос-

становливали диаграмму деформирования. Алгоритм выполняемых операций приводится в приложении А.

Изучение процессов разрушения образцов методами лазерной интерферометрии. Целью применения лазерной интерферометрии является изучение влияния технологических факторов на процессы разрушения бетона путем фиксации полей перемещений/деформаций синхронно с приложением сжимающей нагрузки.

Исследования проводились согласно [3, 49, 99, 127]. Метод основан на взаимодействии световых волн, сформированных голографическими изображениями объекта исследования в исходном и нагруженном состояниях. При анализе интерферограмм перемещение в точке определяли по формуле:

$$\vec{d}(\vec{r}_0 + \vec{r}_n) = \lambda n, \quad (2.10)$$

где \vec{d} – вектор перемещения точки на исследуемой поверхности; \vec{r}_0 – единичный вектор освещения исследуемой поверхности; \vec{r}_n – единичный вектор наблюдения исследуемой поверхности; λ – длина волны лазерного излучения; n – порядок интерференционной полосы.

При выполнении лазерно-интерференционных исследований, помимо регистрации поля перемещений исследуемого объекта, фиксировались уровень нагрузки, перемещение нагружающего узла, давление гидросистемы и моменты экспонирования голографических фотопластин.

Обработку данных эксперимента проводили с применением графического комплекса AutoCAD. На рисунке 2.2 показана одна из интерферограмм на стадии расшифровки.

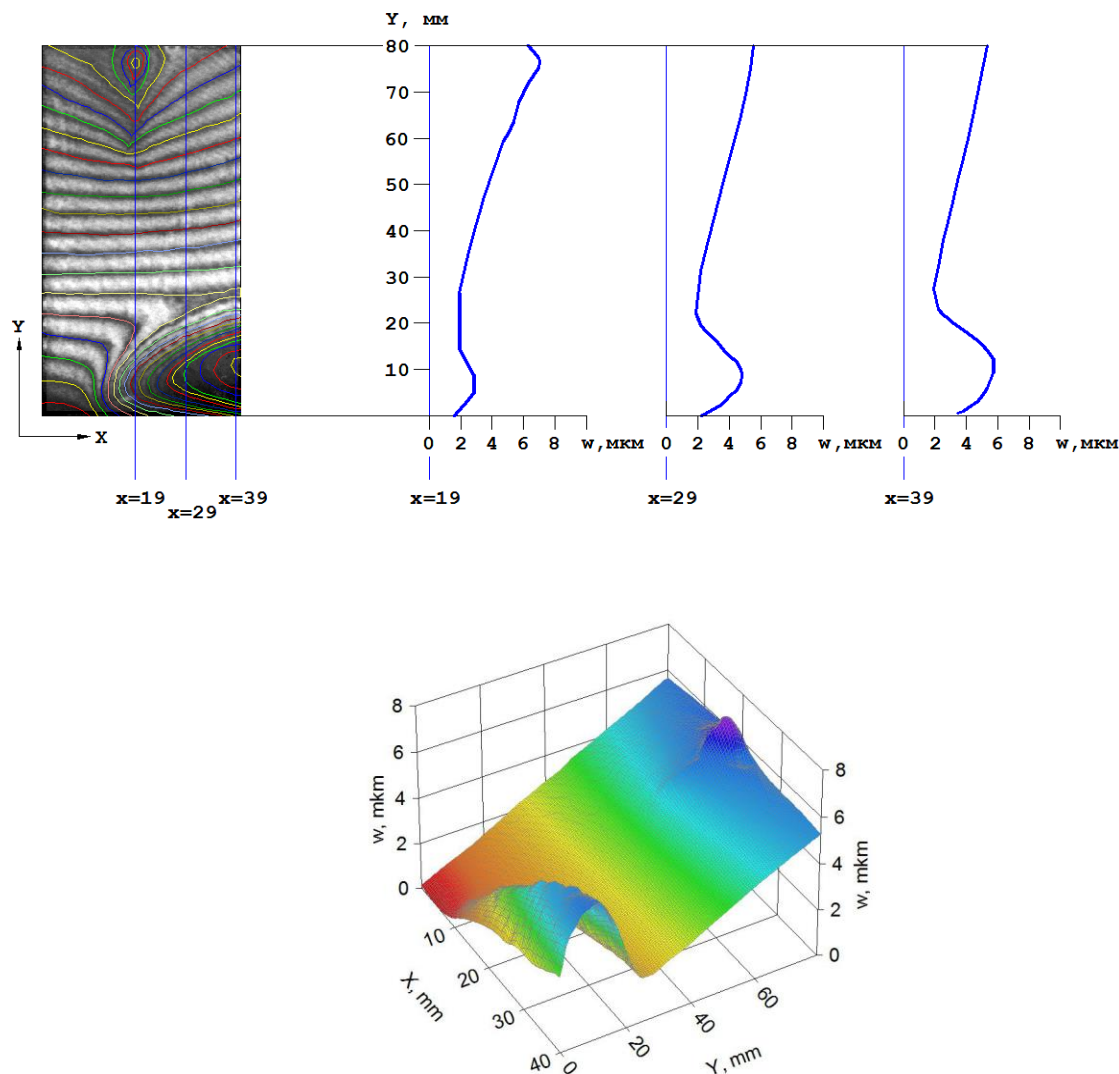


Рисунок 2.2 – Расшифровка интерферограммы с построением зависимостей поля перемещений по сечениям и 3D-графике

В соответствии с работой [94] на интерферограмме выделяли цветными полилиниями интерференционные полосы и присваивали каждой из них номер n , соответствующий ее порядку. Нулевая полоса определялась из особенностей формирования оптической схемы и условий закрепления образца, а также контролировалась при помощи датчика перемещения.

Для более наглядного представления о деформировании образца применяли 3D-визуализацию поля перемещений, показанную на рисунке 2.2, что существенно сокращает также время анализа интерферограмм.

Демпфирующие свойства цементных композитов определяли резонансным методом [192]. Испытания проводили на консольно закрепленных

образцах размером 40×40×160 мм. Вылет консоли составлял 120 мм. Колебания испытываемого образца возбуждались от электромагнитной катушки, для чего к его боковой поверхности приклеивалась небольшая стальная пластинка. Для записи колебаний использовали пьезоэлектрический датчик ДН-3 с коэффициентом преобразования 10,1 мВ·с²/м. Сигнал от вибропреобразователя подается на виброизмерительный прибор ПИ-19. Контур возбуждения состоит из генератора синусоидальных колебаний звуковой частоты ГЗ-117, усилителя и катушки. Показатели демпфирования (декремент колебаний) определяли при резонансных колебаниях по ширине резонансного пика на высоте $A/A_R = 0,5$ (рисунок 2.3).

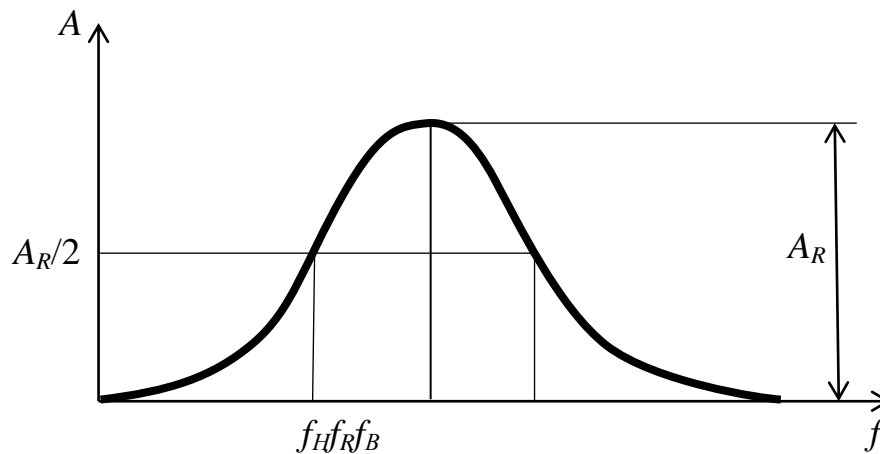


Рисунок 2.3 – Резонансный метод определения декремента колебаний

Декремент колебаний рассчитывали по следующей формуле:

$$\delta = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{f_B - f_H}{f_r} \quad (2.11)$$

Определение пористости. Пористость определяли с помощью прибора «Autopore IV» фирмы «Micromeritics», внутренняя поверхность пор определялась по методу Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ) с помощью прибора ASAAP-2000 той же фирмы. Использовался метод ртутной порометрии. Объем пор V определялся по предельной адсорбции вещества, полно-

стью заполняющего все поры, в предположении, что плотность вещества в них равна плотности нормальной жидкости.

2.3.3 Физико-химические методы

Физико-химические методы заключались в изучении фазовых превращений и образования соединений при твердении материалов. Для этого использовали методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ).

Метод термогравиметрии использовался для изучения фазовых превращений, происходящих в цементном камне при нагревании. Исследования проводились с помощью прибора TGA/DSC1 (Швейцария).

Образцы цементного камня были измолоты в агатовой ступке агатовым пестиком с ацетоном, далее пробы были просеяны через сито с апертурой 90 мкм, далее остаток на сите вновь молотся до тех пор, пока вся проба не была просеяна через сито. 0,15–0,16 г истертой пробы взвешивалось с точностью до 0,000 1 г и засыпалось в алундовый тигель объемом 150 мкл. Пробу уплотняли постукиванием тигля о стол. Далее тигель устанавливали на держатель и помещали в печь. Образец нагревался от 25 до 1 000 °С со скоростью 10 °С/мин.

По полученным кривым потери массы образца, ее скорости и количества поглощенной (выделившейся) теплоты с учетом температурного диапазона, в котором произошли потери, определялись исходная влажность образцов, содержание кристаллизационной воды, а также идентифицировались образовавшиеся химические соединения и устанавливалось их количественное содержание.

Рентгенофазовый анализ цементного камня осуществляли путем количественного фазового анализа. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария).

Образцы цементного камня были измолоты в агатовой ступке агатовым пестиком с ацетоном, пробы просеяны через сито с апертурой 90 мкм, далее остаток на сите вновь молотся до тех пор, пока вся проба не была просеяна через сито. Истертые пробы помещались в круглые держатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 25,65 мм и глубиной 1,9 мм, изготовленные из специальной стали.

Регистрация дифрактограмм осуществлялась на $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 4 \dots 80^\circ$ в пошаговом режиме со временем экспозиции 1 с в каждой точке. Во время съемки образец вращался со скоростью 60 об/мин.

Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDDPDF-2. Анализ проводили по межплоскостным расстояниям в ручном режиме по методу Ханавальта и в полуавтоматическом режиме с использованием программного обеспечения Oxford Crystallographica Search Match.

Термоциклические испытания образцов в лабораторных условиях («арктика» и «тропики») в климатической камере ФГУП ВИАМ проведены в два этапа. На первом этапе партия образцов испытана 15 термоциклами, на следующем этапе вторая партия образцов испытана 13 термоциклами. Один термоцикл продолжительностью 24 часа, представленный на рисунках Б.1 и Б.2 приложения Б, включает четыре термосостояния. Испытания образцов при циклическом воздействии положительных и отрицательных температур включали следующие операции: охлаждение образцов от комнатной температуры (+23 °C) до -50 °C – около часа (50–55 мин); выдержка образцов при температуре -50 °C – 9 ч; естественное нагревание образцов до комнатной температуры (+23 °C) при выключенной камере – не менее 5 ч; выдержка образцов при комнатной температуре (+23 °C) – 9 ч.

Испытания образцов при повышенной влажности (98 %) и изменяющихся положительных температурах включали другие параметры: нагрев образцов от комнатной температуры (+23 °C) до +60 °C – около 5 мин; выдержка образцов при температуре +60 °C – 9 ч; естественное остывание образцов

до комнатной температуры (+23 °С) при выключенной камере – не менее 5 ч; выдержка образцов при комнатной температуре (+23 °С) – 9 ч.

2.3.4 Биологические методы

Испытания проводились на образцах с размерами 1×1×3 и 2×2×7 см, отвержденных в термовлажностных условиях. Образцы испытывались в лабораторных и натуральных условиях на базе ГЦКИ ВИАМ (г. Геленджик). Образцы экспонировались в морской воде, а также на воздухе под навесом и на открытом стенде под углом 45° в 10–15 м от Черного моря. В качестве критериев оценки рассматривали видовой состав заселившихся микроорганизмов после 12 и 24 месяцев экспозиции. Для определения обрастаемости материалов микроорганизмами, их видового состава, бактериальной контаминации, коэффициента биостойкости использовали методы отпечатков, изъятия проб, оценки грибостойкости и фунгицидности [30, 115, 121, 122, 138, 175, 270, 269, 280, 286].

Метод отпечатков. Метод отпечатков предусматривает непосредственный контакт плотной питательной среды с исследуемым объектом. Существует множество вариантов техники выполнения отпечатков, например бактотест (бакпечатки). Чашки Петри заранее заполняют средой мясо-пептонного огара (МПА), Чапека и пр. В закрытом виде они могут храниться в течение 4 сут. Для взятия отпечатка необходимо прижать поверхность среды к исследуемой поверхности, затем крышкой закрыть и инкубировать бактотест в термостате. Применение бакпечаток при санитарно-микробиологических исследованиях разрешено методическими указаниями МУК 4.2.016–94 «Применение метода отпечатков на “бактотесты” при санитарно-бактериологическом контроле на предприятиях общественного питания, торговли пищевыми продуктами, в детских дошкольных и лечебно-профилактических учреждениях». С поверхности крупных предметов на один бактотест берут 10 отпечатков, что соответствует площади 100 см². При

исследовании мелких предметов (чашки, ложки и т.п.) одним бактотестом изучают три объекта. Для окончательной идентификации грибов использовали данные микологических справочников [39, 168, 175, 178, 179, 180, 199, 200, 257, 266].

Для дифференцировки плесневых грибов производился пересев выросших колоний на среду Чапека, а для дифференцировки дрожжеподобных грибов колонии пересевали на среду Сабуро.

Метод изъятия проб. В данной работе преимущественно использовался этот метод. Зараженные образцы цементных композитов размерами 1×1×3 см изымались с места экспонирования с соблюдением стерильности выполнения работ и доставлялись в лабораторию. Последующее определение количества и видового состава бактерий и плесневых грибов проводилось путем посева предварительно измельченных до порошкообразного состояния проб в объеме 10 мг шпателем на поверхность питательных сред (МПА и др.) или суспендированием весового количества материала в стерильном физиологическом растворе с последующим высевом определенного объема (0,1 мл) взвеси на питательную среду.

Для определения бактериальной контаминации чашки после посева инкубировали в течение 24 ч при температуре 22 и 37 °С. Результат учитывали путем прямого подсчета видимых невооруженным глазом колоний и выражали в колониобразующих единицах (КОЕ) на 1 г пробы. С целью дифференцировки микробов-контаминантов на морфологические группы определяли культуральные типы колоний и по две-три колонии каждого типа окрашивали по Граму с последующей микроскопией. При необходимости выделяли чистые культуры бактерий и идентифицировали в соответствии с общепринятыми методиками.

Для выделения плесневых грибов чашки инкубировали при 22 °С в течение пяти суток, после чего подсчитывали количество выросших колоний. В качестве основной среды для выделения плесневых грибов использовали МПА, руководствуясь данными, что эта среда при 37 °С позволяет выращи-

вать носоглоточные микробы, сапрофиты воздуха, а также устанавливать основной видовой состав встречающихся в воздухе плесневых грибов.

Чашки с посевами проб инкубировали первые 24 ч при 37 °С, последующие 72 ч – при 22 °С. Затем изучали микроморфологию колоний, подразделяя их на условные группы. По 10 штаммов из каждой группы грибов пересевали в пробирки со скошенным МПА для дальнейшего изучения. На следующем этапе готовили препараты из смеси спирта с глицерином и агаровыми блоками. Для окончательной идентификации грибов, так же как и при методе отпечатков, использовали данные микологических справочников.

Для определения общего количества бактерий использовали количественный метод, при котором оценивалось их содержание в 1 мл смыва с исследуемого материала прямым высевом на твердую питательную среду. Композиты помещали в стерильную дистиллированную воду, тщательно перемешивали и 1 мл полученного смыва или его разведения равномерно распределяли по поверхности агаризованной питательной среды с помощью микробиологического шпателя. Для выделения бактерий использовали питательную среду № 1 ГРМ, для выделения грибов – среду № 2 ГРМ (Сабура). Засеянные чашки Петри выдерживали в термостате при температуре 28–30 °С и 25–26 °С в течение трех и семи суток для бактерий и грибов соответственно. Производили подсчет колоний на поверхности среды и рассчитывали количество КОЕ в 1 мл смыва.

Для изучения морфологических свойств бактерий готовили фиксированные микроскопические препараты, окрашенные по Граму метиленовым синим. Микроскопирование и фотографирование препаратов осуществляли с помощью биологического микроскопа для лабораторных исследований «PrimoStar» (CarlZeiss, Германия) при увеличении в 1 000 раз.

Метод определения грибостойкости и фунгицидности. Испытания образцов цементных композитов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств проводились в соответствии с ГОСТ 9049–91. В качестве тест-

организмов использовались следующие виды микромицетов: *Aspergillus oryzae* (Ahiburg) Cohn, *Aspergillus niger* vgn Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pcis, exFr.

Испытания проводились двумя методами. Их сущность заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов. Методом 1 (без дополнительных источников углеродного и минерального питания) устанавливали, является ли материал питательной средой для микромицетов. Методом 3 (на твердой питательной среде Чапека – Докса) определяли наличие у материала фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнений на его грибостойкость. Поверхность образцов размером 1×1×3 см заражали водной суспензией тест-грибов путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора, после чего их помещали в чашки Петри, загружали в специальные камеры, работающие в режиме температуры (29±2) °С и влажности свыше 90 %, и выдерживали в течение 14 дней. В каждую чашку помещали по одному образцу, причем все варианты исследовались на пяти образцах. Твердая питательная среда готовилась из следующих компонентов: NaNO₃ – 2,0 г; KCl – 0,5 г; MgSO₄ – 0,5 г; KН₂PO₄ – 0,7 г; K₂HPO₄ – 0,3 г; FeSO₄ – 0,01 г; сахароза – 30 г; агар – 20 г; вода дистиллированная – 1 л.

В качестве характеристики для определения микробиологической стойкости материалов рассматривали их обрастаемость микроскопическими грибами, которую устанавливали спустя 14 сут с момента начала эксперимента. Оценку грибостойкости изделий проводили по шестибальной шкале: 0 – при осмотре под микроскопом рост плесневых грибов невиден; 1 – при осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф; 2 – при осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение; 3 – при

осмотре невооруженным глазом рост грибов едва заметен, но отчетливо виден под микроскопом; 4 – при осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден и покрывает до 25 % поверхности испытуемого образца; 5 – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25 % поверхности.

Материал считается грибостойким, если получает оценку по методу 1, равную 0–2 балла, и обладает фунгицидными свойствами, если вокруг образца на питательной среде наблюдается зона отсутствия роста грибов или на поверхности и на краях образцов наблюдается рост грибов, оцениваемый 0 и 1 баллом.

2.3.5 Математические методы

При исследовании составов многокомпонентных цементных композитов использовали методы математического планирования эксперимента (ММПЭ), которые позволяют определить рациональные составы по оптимизируемым свойствам при значительном сокращении количества опытов [14, 74, 227]. С использованием теории эксперимента разработаны планы экспериментов, выбраны компоненты, образующие материал, и назначены уровни их варьирования. Факторы выбирались с учетом выполняемых задач по оптимизации составов. Пределы варьирования устанавливались по результатам предварительных экспериментов, что позволило проводить опыты в максимальной близости к области оптимума.

Было реализовано несколько матриц планирования эксперимента, получены уравнения регрессии и построены графические зависимости изменения свойств материалов от вида и содержания составляющих компонентов, образующих материалы различного назначения: тонкозернистая композиция (К-1), наполненная кварцевым порошком с $S_{уд}$ 3 100–3 000 см²/Г (x_1), порошком доломита с $S_{уд}$ 6 000–6 200 см²/Г (x_2), порошком доломита с $S_{уд}$ 9 000–9 200 см²/Г (x_3); тонкозернистая композиция (К-2 и К-3), наполненная кварцевым порошком с $S_{уд}$ 3 100–3 000 см²/Г (x_1), порошком известняка с $S_{уд}$ 6 000–6 200 см²/Г

(x_2), порошком известняка с $S_{уд}$ 9 000–9 200 $см^2/г$ (x_3); в композициях К-2 в качестве известняка использовался горный известняк, а в К-3 – органогенный.

Был использован симплекс-решетчатый план Шеффе, состоящий из десяти опытов (таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси

№ п/п	x_1	x_2	x_3	y	№ п/п	x_1	x_2	x_3	y
1	1	0	0	y_1	6	0	2/3	1/3	y_{223}
2	0	1	0	y_2	7	0	1/3	2/3	y_{233}
3	0	0	1	y_3	8	2/3	0	1/3	y_{113}
4	2/3	1/3	0	y_{112}	9	1/3	0	2/3	y_{133}
5	1/3	2/3	0	y_{122}	10	1/3	1/3	1/3	y_{123}

Вещественные факторы варьирования и постоянные компоненты для различных композитов по симплекс-решетчатому плану приведены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Вещественные факторы варьирования и постоянные компоненты, использованные при получении композитов

Тип композита	Вещественные факторы по матрице			Постоянные компоненты
	x_1	x_2	x_3	
К-3	Кварцевый порошок с $S_{уд}$ 3 100 – 3 000 $см^2/г$	Порошок доломита (СаО>97 %) с $S_{уд}$ 6 000 – 6 200 $см^2/г$	Порошок доломита (СаО>97 %) с $S_{уд}$ 9 000 – 9 200 $см^2/г$	Содержание цемента 100 %, количество воды – по показателю равной подвижности
К-4	Кварцевый порошок с $S_{уд}$ 3 100 – 3 000 $см^2/г$	Порошок известняка (СаО>51 %) с $S_{уд}$ 6 000 – 6 200 $см^2/г$	Порошок известняка (СаО>51 %) с $S_{уд}$ 9 000 – 9 200 $см^2/г$	Содержание цемента 100 %, количество воды – по показателю равной подвижности
К-6	Кварцевый песок фракции 0,63–0,315 мм	Порошок известняка (СаО>97 %) с $S_{уд}$ 6 000 – 6 200 $см^2/г$	Порошок известняка (СаО>97 %) с $S_{уд}$ 9 000 – 9 200 $см^2/г$	Содержание цемента 100 %, количество воды – по показателю равной подвижности

Математическая модель по вышеприведенной матрице описывается следующим уравнением:

$$y = n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3 + n_{122}x_1x_2 + n_{133}x_1x_3 + n_{233}x_2x_3 + n_{112}x_1x_2(x_1 - x_2) + n_{113}x_1x_3(x_1 - x_3) + n_{233}x_2x_3(x_2 - x_3) + n_{123}x_1x_2x_3. \quad (2.12)$$

Схема построения графических зависимостей по матрице планирования приведена на рисунке 2.4.

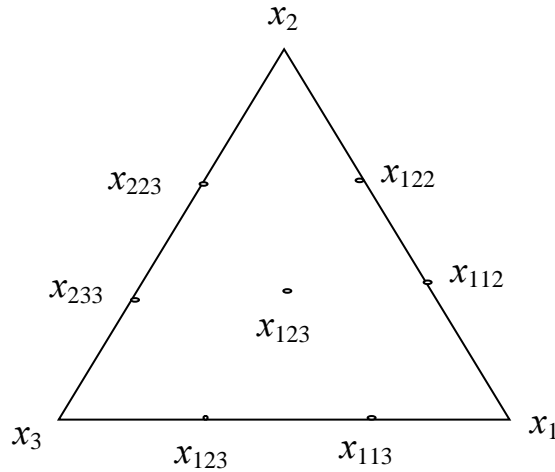


Рисунок 2.4 – Схемы построения зависимостей по плану решетчатого симплекса Шеффе

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов экспериментов по известным формулам [14, 74, 227]. Среднеарифметическое значение отдельных наблюдений \bar{X} находили по формуле

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (2.13)$$

где X_i – результат опытных данных; n – количество опытных данных.

Среднеквадратическое отклонение \bar{S} и среднеквадратическую ошибку находили по формулам

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2} \quad \text{и} \quad S_x = \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} t_{\alpha,1}, \quad (2.14)$$

где t – коэффициент, зависящий от принятого уровня надежности и числа испытанных образцов.

Коэффициент вариации V и показатель точности E определяли по формулам

$$V = \frac{\bar{S}}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad \text{и} \quad E = \frac{\bar{S}_x}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

Статистические характеристики проверялись на значимость по формуле

$$P \left(X - t\alpha, n-1 \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} < Q < X + t\alpha, n-1 \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} \right) = \alpha, \quad (2.16)$$

где t – коэффициент Стьюдента, берется из таблицы по заданным n и P ; α – параметр, подлежащий определению с надежностью 0,95.

Значения параметров, не входящих в доверительный интервал, отбрасывались как содержащие ошибку. Необходимое количество образцов для испытаний при условии обеспечения надежности 0,95 было найдено по формуле

$$n = 0,16 \cdot V^2. \quad (2.17)$$

Коэффициент корреляции между параметрами λ_{XY} определяли по формуле

$$\lambda_{XY} = \frac{\sum_1^m X_i Y_i - m\bar{X}\bar{Y}}{(m-1)\sqrt{\frac{1}{m-1}(\sum X_i^2 - m\bar{x}^2)}\sqrt{\frac{1}{m-1}(\sum Y_i^2 - m\bar{y}^2)}}, \quad (2.18)$$

где X и Y – средние значения; X_i и Y_i – значения выборок; m – количество опытов.

При выполнении анализа экспериментальных данных использованы также эвристические методы оценки качества композитов. При контроле стойкости строительных материалов и конструкций, эксплуатируемых в различных экстремальных производственных условиях, например, таких как циклическое изменение положительных и отрицательных температур, повышенная влажность, повышенная положительная температура и т. д., эффективно оценивать их свойства по поверхности материалов, цветовой окраске и т. д. При этом твердость в точках экспонирования может превышать твердость контрольного образца или уменьшаться. Маловероятный случай – неизменность твердости. На рисунках 2.5–2.7 приведены встречающиеся си-

туации изменения какого-либо показателя (свойства) цементных композитов. При анализе большого количества исследуемых образцов с различными составами отличия в поведении, например твердости, композитов могут быть незначительными. В связи с этим встает задача выбора оптимального состава по показателю твердости. Для решения поставленной задачи предлагается в совокупности применять такие вводимые показатели, как площадь многоугольника, коэффициент отношения, тангенс угла альфа. Надо заметить, что коэффициент отношения остается неизменным как для абсолютных значений образованного многоугольника, так и для относительных. Поэтому им удобно оперировать при оценке изменения, например, твердости композитов или других свойств. Идеализированный случай, когда свойства композитов не изменяются в точках экспонирования. Образуется прямоугольник. Если свойства меняются, то получается некоторый многоугольник (см. рисунки 2.5–2.6). Тогда отношение площади многоугольника к площади прямоугольника определяет коэффициент отношения (в относительных единицах). Он может быть меньше единицы, больше или равен единице. При этом при равных площадях многоугольников сравниваемых композитов получаются равными коэффициенты отношения. Однако такое свойство, как твердость, может уменьшаться. Для контроля подобной ситуации целесообразно сравнить тангенсы углов, образуемых стороной многоугольника на последнем участке экспонирования и осью абсцисс. Тангенсы углов могут быть отрицательными, положительными и нулевыми. Остается принять, что композит, для которого тангенс угла больше относительно сравниваемого композита, следует признать более стойким по рассматриваемому свойству, например прочности. Тангенс угла может быть нулевым, а его коэффициент отношения стремиться к нулю. Это означает, что композит практически сразу потерял свое необходимое свойство, поэтому еще раз надо отметить, что для оценки качества композитов различных составов потребуется учитывать сразу три введенных показателя: площадь многоугольника, коэффициент отношения, тангенс угла.

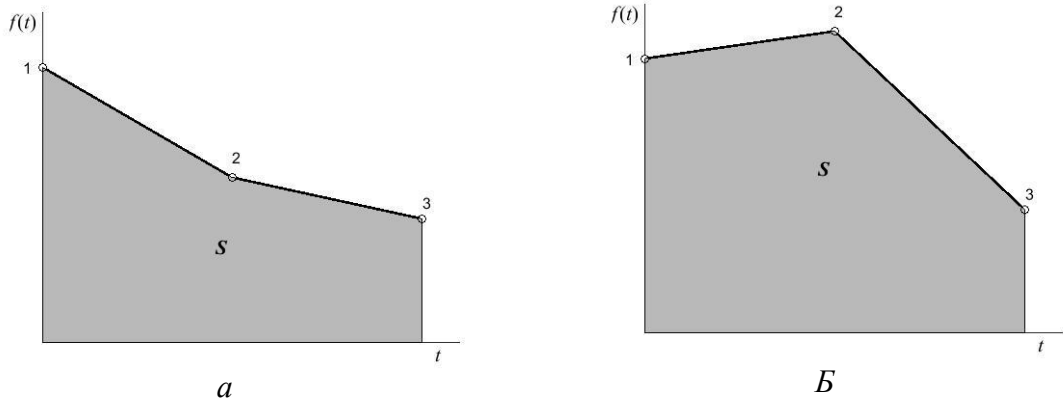


Рисунок 2.5 – Определение площади многоугольника

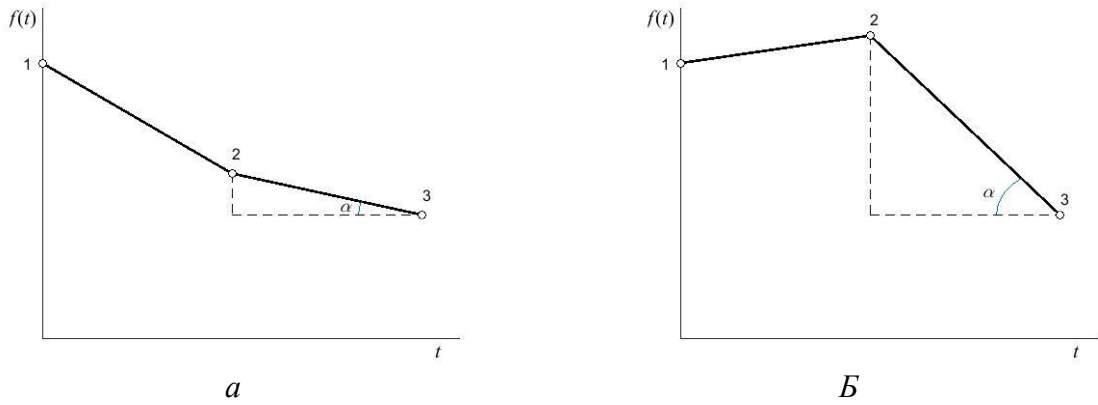
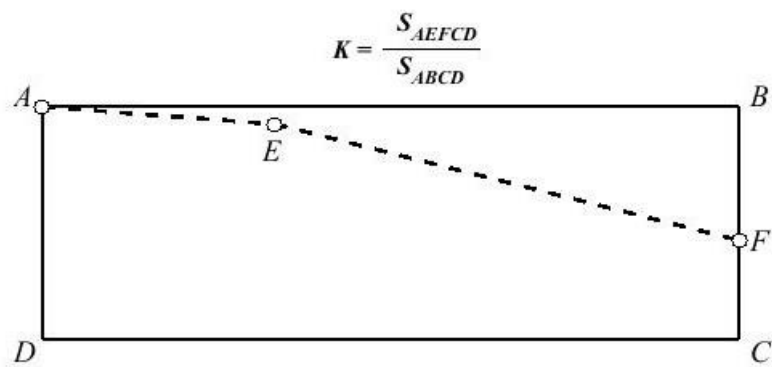


Рисунок 2.6 – Определение тангенса угла α
 а – с монотонным изменением свойства материала
 б – с областями с повышенным изменением свойства

Рисунок 2.7 – Определение коэффициента отношения K

2.4 Выводы по главе 2

1. Приведены цель и задачи исследований.
2. Приведен перечень компонентов, используемых при получении цементных композитов различного типа.
3. Описаны современные физико-механические, физико-химические, биологические, климатические и математические методы, использованные при исследовании структуры и свойств материалов.
4. Предложено стойкость структуры оценивать по величине площади многоугольника, полученного в результате кусочно-линейной аппроксимации точек экспонирования. Оставшийся ресурс долговечности материалов определяется с помощью площадей многоугольников, которые находятся под линиями изменения свойств.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ТЕХНОЛОГИИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

3.1 Теоретическое обоснование получения цементных композитов с улучшенными физико-техническими свойствами

На рубеже третьего тысячелетия в технике и технологии бетона реализовывались три основных революционных достижения, которые позволили получать высококачественные бетоны с прочностью 150–200 МПа [17, 18, 21, 45, 89, 112, 222, 231, 233, 242]. Это использование супер- и гиперпластификаторов, стекловидных микрокремнеземов и фибры. К наиболее важным из них следует отнести высокоэффективные суперпластификаторы на карбоксилатной основе [17, 89, 96, 112]. Данное изобретение считается главенствующим и для бетонов, не содержащих МК и фибру, если изменить их рецептуру: значительно увеличить количество дисперсной минеральной фазы – молотых горных пород и очень тонкого кварцевого песка фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм взамен среднего или крупного песка и щебня [96, 97, 105, 169]. В связи с этим четвертым революционным достижением В. И. Калашников предложил считать использование высокодисперсных компонентов, существенно усиливающих действие СП и ГП и формирующих в бетоне высокотекучую реологическую матрицу с низким пределом текучести при минимуме содержания воды [52, 98, 105]. С этих позиций реотехнологические свойства являются основой для получения порошковых и щебеночных бетонов нового поколения [60, 52, 99, 98], включая самоуплотняющиеся, с прочностью на сжатие от 20–150 МПа, с низким удельным расходом цемента на единицу прочности в пределах 3–5 кг/МПа.

Пластификаторы и суперпластификаторы бетонных смесей давно и прочно завоевали ведущее место среди множества добавок, применяемых в технологии бетона. Изучению механизма действия СП посвящено значительное количество работ [44, 53, 69, 165, 187, 231 и др.]. Он напрямую зави-

сит от химической природы пластификаторов и пространственной структуры полимера. Путем варьирования длины главных и боковых цепей, а также количества групп карбоксилатов и боковых цепей можно изготавливать множество различных видов продукции. Адсорбционными свойствами поликарбоксилатных пластификаторов можно управлять, изменяя количество карбоксилатных групп. Дополнительно к диспергированию, кроме электростатического отталкивания зерен цемента, они удерживаются на расстоянии одно от другого еще и за счет длинных гидрофобных боковых цепей. Данный принцип называется пространственным диспергированием [82].

Схематичное изображение процесса диспергирования в присутствии гиперпластификатора «Melflux», представлено на рисунке 3.1 [161].

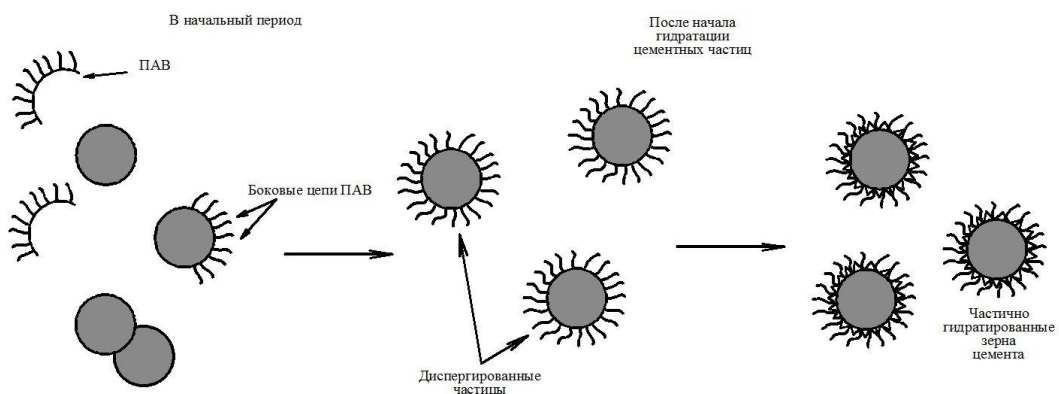


Рисунок 3.1– Схематичное изображение процесса диспергирования

Действие поликарбоксилатных гиперпластификаторов основано на совокупности электростатического и стерического эффектов, при этом последний достигается за счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. Согласно [55] роль стерического эффекта должна заключаться не просто в пространственном препятствовании сближению частиц между собой, но и в электростатическом воздействии.

Существуют различные методики оценки суперпластификаторов. Так, авторами [96, 161] для оценки пластифицирующего эффекта добавок в композициях предложено применять показатель снижения расхода воды до равнозначного по реологическому показателю состояния:

$$\Theta = \frac{V_n - V_{п}}{V_n} 100\%, \quad (3.1)$$

где Θ – эффективность пластификатора, %; V_n и $V_{п}$ – водопотребность непластифицированной и пластифицированной композиций.

В работе [160] изучено влияние пластификаторов на формирование прочности цементного камня. Величину, характеризующую повышение прочности равноподвижных смесей с применением суперпластификаторов, предложено рассчитывать по формуле

$$C = \lambda K, \quad (3.2)$$

где $\lambda = (V/\Pi_{\text{супер}})(V/\Pi_0)^{-1,3885}$, характеризует повышение предела прочности цементного камня за счет снижения V/Π при введении суперпластификатора; $K = (Ac)_{\text{супер}}/(Ac)_0$ – показатель, косвенно характеризующий гидратационную активность цемента в присутствии суперпластификатора, численно равен соотношению приведенных значений предела прочности цемента в присутствии суперпластификатора и без него.

В вышеприведенном аспекте для бетонов различного типа важно рассмотреть реотехнологических свойств. Известно, что при реакции гидратации портландцемента происходит множество химических взаимодействий, при этом одну из определяющих ролей играют свойства воды в присутствии образовавшихся ионов [20, 188]. Установлено, что при взаимодействии с электрическим током и магнитным полем дисперсные структуры (ионы кальция, магния, сопряженные с карбонат- и сульфат-ионами) могут являться активными центрами кристаллизации в процессе затвердевания, влияя в дальнейшем на структуру и механические свойства цементного камня [188, 224, 243].

Анализ литературы, как зарубежной, так и отечественной, показывает, что получить бетоны с улучшенными физико-техническими свойствами и с низким удельным расходом цемента на единицу прочности на сжатие, в том числе самоуплотняющиеся, возможно только при условии изменения устаревшей рецептуры сухих компонентов: у песчаных – двухкомпонентной

(«цемент – песок»), у щебеночных – трехкомпонентной («цемент – песок – щебень») – на многокомпонентные с введением большого количества минеральных дисперсных наполнителей для кардинального усиления действия суперпластификаторов. При этом в топологической структуре бетонной смеси более 50 % приходится на водно-дисперсно-тонкозернистую суспензию вместо 25–40 % у бетонов старого поколения. Таким образом, бетоны нового поколения формируются с применением дисперсной среды различного размерного уровня.

В работах [59, 99, 101, 102, 104, 203] сотрудников кафедры ТБКиВ ПГАСУ приводятся топологические структуры бетонов старого, переходного и нового поколений, а также их принципиальные различия. В топологической структуре бетонов условно выделяются реологические матрицы, отличающиеся содержанием в их объеме высокодисперсных и тонкозернистых наполнителей, а также мелкого и крупного заполнителя. Так, в работах [99, 104] условные реологические матрицы бетонов нового поколения предлагается классифицировать следующим образом: для порошковых или реакционно-порошковых бетонов с микрокремнеземом матрица первого рода состоит из цемента, молотого наполнителя (реакционно-порошковой пуццолановой добавки МК или дегидратированного микрометакаолина и нанометрического аморфного SiO_2) и воды; для порошково-активированных песчаных (мелкозернистых) бетонов матрица второго рода включает матрицу первого рода и тонкий наполнитель фракции 0,1–0,5 или 0,16–0,63 мм; для порошково-активированных щебеночных бетонов матрица третьего рода включает матрицы первого или второго рода, а также мелкий заполнитель фракции 0,1–5,0 или 0,63–5,0 мм.

Матрица первого рода обеспечивает оптимальную прослойку между частицами тонкого песка в порошковых бетонах для беспрепятственного взаимного их перемещения относительно друг друга. Матрица второго рода обеспечивает оптимальную прослойку между частицами песка-заполнителя (желательно среднего или крупного) для их беспрепятственного взаимного

перемещения относительно друг друга. Матрица третьего рода обеспечивает оптимальную прослойку между зернами щебня (аналогично известному коэффициенту раздвижки зерен при подборе состава тяжелого бетона по Б. Г. Скрамтаеву – Ю. М. Баженову) для их беспрепятственного перемещения без зацепления друг с другом в малощебеночных бетонах.

Переход к бетонам нового поколения связан прежде всего с оптимизацией состава реологических матриц бетонов. Для получения высокоподвижных самоуплотняющихся бетонов общестроительного назначения и высокопрочных бетонов необходимо, помимо применения суперпластификаторов, использовать реакционно-активные пуццоланические наполнители: микрокремнеземы, белые сажи, золы и минеральные реологически активные наполнители: микрокварц, микроизвестняк, микрогранит, микробазальт и др. Последние должны существенно увеличивать объемы цементно-водных реологических матриц. В реакционно-порошковой бетонной смеси имеется всего лишь одна водно-дисперсная реологическая матрица – матрица первого рода, состоящая из цемента, каменной муки, микрокремнезема (либо иной высокодисперсной реакционно-активной добавки) и воды. Объем реологической матрицы должен превышать объем тонкого песка, обеспечивая дискретное расположение его частиц с заданным расстоянием между ними. В соответствии с исследованиями De Ladard и Sedran [266] для частиц с размерами 0,125 и 0,4 мм средняя толщина пленки l_m определяется по формуле

$$l_m = D(\sqrt[3]{g^*/g} - 1) \quad (3.3)$$

и составляет 48–88 мкм (g^* и g – объем бетонной смеси и абсолютный объем песка). Для тонкого песка из отсеянной фракции на ситах с отверстиями 0,16–0,63 мм (средний размер 0,4 мм) среднее расстояние между частицами песка в соответствии с исследованиями В. И. Калашникова определяется по формуле [108]

$$X = ad\sqrt[3]{1/C_v} - d, \quad (3.4)$$

где a – коэффициент, зависящий от плотности упаковки, принимаемый для

простой кубической упаковки с плотностью 0,523 равным 0,806; для случайной с плотностью 0,64 – 1,0; для гексагональной с плотностью 0,74 – 1,143; d – средний диаметр частиц тонкого песка; C_v – объемная концентрация тонкого песка в порошковой бетонной смеси.

В соответствии с приведенной в работе [102] гипотезой при определении узкой гранулометрии используемого песка можно определить объемную концентрацию для наиболее вероятной случайной упаковки. Из формулы (3.3) вычисляется оптимальная объемная концентрация той или иной фракции песка или щебня. В результате выполнения последовательных преобразований [102] получено:

$$X + d = ad \sqrt[3]{\frac{1}{C_v}}; \sqrt[3]{\frac{1}{C_v}} = \frac{X+d}{ad}; \left(\sqrt[3]{\frac{1}{C_v}}\right)^3 = \left(\frac{X+d}{ad}\right)^3; \frac{1}{C_v} = \frac{(X+d)^3}{(ad)^3}. \quad (3.5)$$

Из последнего соотношения определяется объемная концентрация наполнителя:

$$C_v = \frac{(ad)^3}{(X+d)^3}. \quad (3.6)$$

Полученные расстояния между зернами тонкозернистого песка, песка-заполнителя и щебня при различной топологии их частиц в бетонных смесях с учетом объемного содержания всех компонентов могут быть взяты в будущем за основу расчета состава бетонных смесей.

P. Richard и M. Cheuzery [283] считают, что если цемент имеет средний размер частиц 10–15 мкм, то тонкий песок должен быть со средним диаметром зерна 250 мкм. Поэтому для лабораторных исследований рекомендуется использовать фракцию песка, отсеянную стандартными ситами 0,16–0,315 мм. В этом случае средний размер зерна 0,24 мм, а среднее расстояние при кубической упаковке – 61 мкм, при случайной – 76 мкм, при гексагональной – 53 мкм [106].

При топологическом анализе всех видов новых бетонов, разработанных на кафедре ТБКиВ ПГАСУ, и традиционных бетонов старого поколения были использованы безразмерные реологические критерии [104, 105, 106].

Для порошкового бетона первый критерий – относительный избыток объема условной реологической матрицы I рода $I_{\text{вд}}^{\text{пт}}$, т.е. относительное превышение объема водно-дисперсной системы $V_{\text{вд}}$ над абсолютным объемом тонкозернистого песка $V_{\text{т}}$, вычисляется по формуле

$$I_{\text{вд}}^{\text{пт}} = V_{\text{вд}} / V_{\text{пт}} = (V_{\text{ц}} + V_{\text{в}} + V_{\text{МК}} + V_{\text{пм}}) / V_{\text{пт}}, \quad (3.7)$$

где $V_{\text{ц}}$, $V_{\text{в}}$, $V_{\text{МК}}$, $V_{\text{пм}}$, $V_{\text{пт}}$ – абсолютные объемы соответственно цемента, воды, микрокремнезема, песка молотого, песка тонкого.

В порошково-активированных песчаных бетонах нового поколения имеются две реологические матрицы: водно-дисперсная матрица первого рода и водно-дисперсная тонкозернистая матрица второго рода. Матрица второго рода включает цемент, каменную муку, МК, тонкий песок и воду. Тонкий песок в этой матрице участвует в реологическом процессе, обеспечивая в матрице первого рода перемещение зерен песка-заполнителя. Последний располагается дискретно в матрице второго рода с обеспечением текучести системы без стерических препятствий. Относительный избыток объема реологической матрицы второго рода над абсолютным объемом песка-заполнителя вычисляется по формуле

$$I_{\text{вд.пт}}^{\text{пз}} = V_{\text{вд.пт}} / V_{\text{пз}} = (V_{\text{ц}} + V_{\text{в}} + V_{\text{МК}} + V_{\text{пм}} + V_{\text{пт}}) / V_{\text{пз}}, \quad (3.8)$$

где $V_{\text{ц}}$, $V_{\text{в}}$, $V_{\text{МК}}$, $V_{\text{пм}}$, $V_{\text{пт}}$, $V_{\text{пз}}$ – абсолютные объемы соответственно цемента, воды, микрокремнезема, песка молотого, песка тонкого, песка-заполнителя.

Избыток объема реологической матрицы второго рода также обеспечивает необходимые расстояния между зернами песка-заполнителя. При узкой гранулометрии песка теоретический расчет расстояний может быть близок к реальному. При более широкой гранулометрии строится кривая распределения гранулометрического состава и рассчитываются расстояния между зернами, находящимися в узких фракциях. Топологические картины размещения частиц в узких фракциях затем совмещаются в единую топологическую картину с алгоритмом максимизации свободного пространства. Такой

подход относится к задачам компьютерного материаловедения, что, несомненно, может быть полезно для изучения топологии бетонов нового поколения и оптимизации гранулометрического состава компонентов [22, 37].

К важнейшим физико-техническим свойствам материалов относятся прочность, деформативность и долговечность.

Структурный подход при прогнозировании свойств композиционных материалов, в том числе бетонов, предложен В. И. Соломатовым и его научной школой при создании полиструктурной теории композиционных материалов [11, 37, 58, 211, 212].

Использование минеральных наполнителей в рамках полиструктурной теории рассматривается как способ управления структурой материала на микроуровне. Отмечается, что свойства микроструктуры определяются явлениями, протекающими на контактах твердых и жидких фаз, и зависят от объемного содержания наполнителей C_V , соотношения дисперсности вяжущего и наполнителей d , физико-химической активности поверхностей контактирующих фаз γ , концентрации вяжущего вещества K , количества опасных для данной структуры дефектов n и других факторов [37, 239, 240].

$$R_m = f(C_V), d, \gamma, K, n. \quad (3.9)$$

Влияние объемного содержания наполнителя (v) на физико-механические свойства КМ преимущественно связано с изменением свойств матрицы. Основными размерными параметрами наполнителя, которые изменяются при варьировании v , являются общая площадь поверхности частиц наполнителя S и среднее расстояние между ними h в структуре композита.

С уменьшением размера частиц повышается удельная поверхность дисперсного вещества. Если принять, что частицы шарообразны, то поверхность единицы объема S_1 будет равна отношению поверхности частицы S к ее объему V . Поскольку $S=4\pi r^2$ и $V=4\pi r^3/3$, то $S_1=S/V=3/r$ см⁻¹ (где r – радиус отдельной частицы).

В соответствии с теорией прочности пористых структур с увеличением удельной поверхности S_1 и числа частиц в единице объема n_1 , т.е. числа кон-

тактов на единицу площади сдвига n_1^1 (при разрушении агрегатов), прочность структуры P_m резко возрастает [24]:

$$P_m = P_k n_1^1, \quad P_m = f_1(\varphi) P_k \cdot n^{2/3}, \quad P_m = f_{11}(\varphi) P_k / \sigma^2, \\ f_{11}(\varphi) > f_1(\varphi), \quad f_{11}(\varphi) = K(\varphi - \varphi_0) / (\varphi_m - \varphi), \quad (3.10)$$

где P_k – средняя прочность одного контакта; $f_1(\varphi)$ – возрастающая функция объемного заполнения ($\varphi=1-\varepsilon$) системы частицами дисперсной фазы; σ – средний размер частиц; n – пористость.

Исходя из предложенного механизма управления структурой бетона на микроуровне (3.9), экспериментально установлено, что механические характеристики вяжущих можно улучшить введением кварцевого наполнителя, размер частиц которого в 5–10 раз выше размера частиц вяжущего [213].

Надо отметить, что активность поверхности наполнителя является функцией удельной поверхности частиц. Таким образом, использование наполнителя с оптимальным размером частиц может быть в том числе и средством управления поверхностной активностью.

Для оценки долговечности бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях агрессивной среды, важное значение имеет оценка глубины разрушения бетона, которая зависит от пористости.

В зависимости от соотношения между скоростью диффузии агрессивной среды и скоростью химических превращений различают три области протекания процесса деструкции материала [78]. В первой области (внутренней кинетической) процесс деструкции протекает практически однородно по всему объему материала и скорость диффузии среды значительно больше скорости химических реакций. Во второй области (внешней диффузно-кинетической) процесс протекает с диффузионным ограничением и происходит лишь в относительно тонком приповерхностном слое. В промежуточной между ними области (внутренней диффузно-кинетической) процесс деструкции, зарождаясь на поверхности, распространяется вглубь материала.

Ранее показано [78, 234], что при взаимодействии кислотосодержащих

сред с цементным камнем бетона в поверхностном слое образуются продукты коррозии, которые затрудняют доступ агрессивной среды к внутренним, еще не поврежденным частям цементного камня и значительно снижают скорость коррозионного процесса. В начальный период времени, когда слой продуктов коррозии еще незначителен, интенсивность коррозии определяется скоростью химических реакций – процесс находится в кинетической области. По мере роста слоя продуктов коррозии на поверхности бетона процесс замедляется и при дальнейшем его увеличении переходит в диффузионную область, интенсивность коррозии определяется только диффузией агрессивных ионов через прокорродированный слой к еще не поврежденному бетону.

Для процессов коррозии, находящихся в диффузионной области, справедливо уравнение, полученное на основе описания кинетики гетерогенной реакции (уравнение Таммана), которое может быть записано [78] в следующем виде:

$$b = A_6 \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \mathcal{E} \cdot t}, \quad (3.11)$$

где b – глубина коррозионного повреждения; A_6 – коэффициент, постоянный для данного состава бетона, $\text{м}^3/\text{кг}^{1/2}$; D^* – эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов коррозии, $\text{м}^2/\text{с}$; C_0 – концентрация агрессивного вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$; t – время воздействия среды; \mathcal{E} – химический эквивалент, представляющий собой соотношение масс оксида кальция и кислоты, вступающих во взаимодействие, определяемый по уравнению

$$\mathcal{E} = m M_{\text{CaO}} / n M_{\text{кисл}}, \quad (3.12)$$

где m и n – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции между кислотой и оксидом кальция; M_{CaO} и $M_{\text{кисл}}$ – молекулярные массы оксида кальция и кислоты.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что процессы разрушения композитов при биологическом воздействии проходят подобно процессам химического разрушения, только в этом случае следует учитывать

характер взаимодействия микроорганизмов с компонентами материала. Если последние не являются источником питания для микроорганизмов и обрастания вызваны лишь внешними загрязнениями, то к обычным уравнениям химической деградации добавляются уравнения развития биомассы [31, 145]. Таким образом, чтобы установить разрушение композитов в условиях воздействия микроорганизмов, необходимо, как и в случае химической деградации, определить координату фронта диффундирующих микроорганизмов и продуктов их метаболизма.

Практическое значение имеют теоретические и экспериментальные исследования поведения строительных материалов при воздействии биологических сред в оптимальных для роста микроорганизмов условиях, когда происходят максимальное выделение продуктов метаболизма (ферментов) и более быстрая деградация материалов [70, 120, 145, 173]. Уравнение биосинтеза ферментов на полимерных субстратах согласно [120, 145], имеет следующий вид:

$$E = X\mu_E - ([E]_S + 0,1[E]_a)J_n, \quad (3.13)$$

где X – биомасса микроорганизмов в единице объема; μ_E – удельная скорость биосинтеза; $[E]_S$ – равновесная концентрация ферментов в среде, т.е. не связанная с субстратом; $[E]_a$ – концентрация адсорбированных субстратом ферментов; J_n – удельная скорость инактивации ферментов.

Рост микроорганизмов подчиняется следующему уравнению [145, 173]:

$$X = \bar{X} (\mu_x - A_x), \quad (3.14)$$

где X – предельная критическая биомасса; μ_x и A_x – соответственно удельные скорости роста биомассы и отмирания клеток.

Величина $[E]_a$ согласно [70, 120, 145] определяется при комбинировании уравнений баланса ферментов и изотермы адсорбции Лангмюра:

$$[E] = [E]_a + [E]_s; \quad (3.15)$$

$$\frac{[E]_a}{E_1} = \frac{S \cdot [E]_s}{K_E + [E]_s}. \quad (3.16)$$

В этих уравнениях E – общая концентрация фермента; E_1 – величина предельной адсорбции; S – площадь поверхности субстрата; K_E – константа адсорбции фермента.

Подстановка $[E]$ из (3.15) в (3.16) приводит к квадратному уравнению, решение которого дает

$$[E]_a = 0,5 \{b - (b^2 - 4E_1S[E])\}^{0,5}, \quad (3.17)$$

где $b = 4E_1S + K_E + [E]$.

Координата фронта диффузии продуктов метаболизма в композит может быть оценена по известной формуле [234, 143, 238]

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt}. \quad (3.18)$$

В случае же, если некоторые компоненты материала являются источником питания, то в уравнение (3.18) необходимо ввести коэффициенты n и k_1 , характеризующие соответственно концентрацию веществ, усваиваемых микроорганизмами, и константу скорости взаимодействия веществ с ними [48]:

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt \cdot n \cdot k_1}, \quad (3.19)$$

Скорость биокоррозии при гетерогенном механизме деградации экспериментально можно оценить по формуле

$$k = \frac{P_1 - P_2}{S}, \quad (3.20)$$

где P_1 и P_2 – масса образца соответственно до и после испытаний; S – площадь всей поверхности образца.

Основываясь на теоретических результатах, можно утверждать, что на предварительном этапе исследования строительных материалов и конструкций на предмет обнаружения биоповреждений необходимо исследовать видовой состав микроорганизмов-биодеструкторов, что нами и было сделано в диссертационной работе. Знание видowego состава микроорганизмов-биодеструкторов позволит оптимально подобрать биоцидную присадку к строительным материалам, предотвращающую процесс их биоповреждений.

На практике для оценки долговечности используются два методических подхода [27]. При первом отыскивается момент времени, после которо-

го уменьшение размеров сечения конструкции и падение прочности материалов приводит к наступлению предельного состояния первой группы. Классическая форма записи обеспеченности несущей способности для корродирующих конструкций имеет вид [27]

$$P/f(1-\lambda\delta) \leq (B_0 + Bt^k), \quad (3.21)$$

где P – усилие (N или M); f – геометрическая характеристика сечения (A или M); $\lambda = K_{\text{сд}}$ при расчете на изгиб, мм^{-1} ; $\delta = Ct^n$ – величина коррозионного износа, мм ; B_0 – физический предел текучести, МПа ; Bt^k – эмпирическая поправка, МПа .

Левая часть формулы (3.21) представляет собой функцию роста напряжения в элементе за счет потери сечения из-за коррозионного износа.

Второй подход основан на оценке характеристики безопасности Ψ по Ржаницыну: $\Psi = \frac{F-S}{\sigma_F^2 + \sigma_S^2}$,

где F – несущая способность элемента; S – воздействие на некоторый элемент; σ_F^2 и σ_S^2 – среднеквадратичные отклонения F и S соответственно.

Теоретические предпосылки были использованы при составлении плана экспериментальных исследований.

3.2 Обоснование выбора составов условных матриц порошково-активированных бетонов для проведения исследований

Как уже было сказано в обзорной главе, основой создания высококачественных бетонов нового поколения служат гиперпластификаторы в сочетании с новой рецептурой сухих компонентов, взаимно усиливающих друг друга. В соответствии с положениями физической химии смесь цемента, минеральной молотой муки, тонкого песка и воды является суспензией. Бетоны нового поколения могут быть получены только на основе агрегативно-устойчивых и к тому же высококонцентрированных суспензий [82, 103, 106, 98, 158, 222]. Такими их делают высокоэффективные суперпластификаторы. В самоуплотняющихся песчаных и щебеночных бетонах содержание суспен-

зионной составляющей должно существенно возрастать, а содержание песка-заполнителя (в песчаных бетонах) и щебня (в щебеночных) – значительно уменьшаться [52, 96, 99, 102].

С учетом данных, полученных в школе профессора В. И. Калашникова, и теоретических предпосылок (см. п. 3.1) был составлен алгоритм по выбору составов для исследования стойкости порошково-активированных бетонов в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред.

В данном разделе приведены результаты изучения технологических и прочностных свойств цементных композитов в зависимости от основных рецептурных факторов (см. Приложение В, табл. В1-В8 и рис.В1 и В2). Рассмотренные составы и результаты испытаний приведены в обобщенных таблицах 3.1 и 3.2. На первом этапе устанавливалось влияние вида и количества гиперпластификаторов на растекаемость цементных суспензий. В эксперименте использовались красноярский портландцемент М500 Д0, ГП на поликарбоксилатной основе отечественного и зарубежного производства. Количество последнего варьировалось от 0,2 до 0,9 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Цементные смеси перемешивались миксером при скорости вращения 300–600 об/мин. Важно было оценить как текучесть суспензии, так и ее жизнеспособность. Первый показатель определялся по диаметру расплыва из конуса Хагермана по методике, описанной во второй главе. Оценка эффективности действия пластификаторов осуществлялась по сохранности текучести пластифицированной суспензии во времени и по водоредуцирующему эффекту ($B_{эф}$) [69].

Таблица 3.1 – Исследуемые составы

Компоненты	Содержание составляющих в составах, мас. ч.																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ПЦ Красноярский	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					1	1
ПЦ Датский																	1		
ПЦ Волжский														1	1	1			
Melflux, %		0,2	0,9											0,9	0,9	0,9	1	0,9	0,9
Хидетал 9γ				0,2	0,9														
Хидетал 9γ (935)						0,2	0,9												
Хидетал 9α								0,2	0,9										
Хидетал β										0,9									
Песок: $S_{vd} 1 420 \text{ см}^2/\Gamma$											0,74							560	
$S_{vd} 3 200 \text{ см}^2/\Gamma$												0,75							
$S_{vd} 7 300 \text{ см}^2/\Gamma$													0,75						
Песок 0,16–0,63 мм											0,8	0,8	0,8						1,40
Микрокремнезем липецкий $S_{vd} 6 500 \text{ см}^2/\Gamma$															0,1	0,2	0,15	0,1	0,1
В/Ц	0,52	0,25	0,185	0,425	0,185	0,43	0,22	0,3	0,21	0,27	0,29	0,29	0,289	0,151	0,189	0,247	207	0,388	0,389
Гидросиликат каль- ция																			0,024
Микрокварц (ЛГОК) $S_{vd} 400 \text{ м}^2/\text{кг}$																	0,40	0,75	0,75
Песок формовочный ЛГО 0,16–0,63 мм																	0,90		
Песок-заполнитель 1,25–2,5 мм																	0,60	0,75	0,75
Углеродные волокна 0,5 % от объема																	9,0		
Фибра стальная 3 % от объема																	236		

Таблица 3.2 – Технологические и физико-механические свойства

Свойства	Показатели для составов																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Расплав конуса, мм: – после перемешивания	296	311	315	216	297	210	260	242	280	262									
– через 15 мин	–	153	295	–	291	–	310	–	–	265									
– через 30 мин	–	–	293	–	260	–	315	–	–	285									
– через 45 мин	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–									
Водоредуцирующий эффект	–	2,08	2,81	1,22	2,81	1,2	2,36	1,73	2,47	1,92									
Расплав конуса Хагермана, см											32,7 × 34,9	28,0 × 30,0	14,0 × 14,8	29	28,5	30,6	20,8x30,5		
Плотность, кг/м ³	8093	–	2370	–	2360						2313	2282	2257	2418	2300	2189	2491	2370	2360
Прочность, МПа	4,7		6,0		4,7						7,4	6,9	8,0	6,3	5,7	5,2	19,9		
– через 1 сут	59,6		79,6		94						64	50,1	41,6	88	71,5	50	89,2	43,2	44,4
– через 7 сут	5,6 86,2		15,0 129		12,2 123						3,5 94,8	11,6 94,4	12,0 86,8	19 140	126	117,2	34,7 160	88	86
– через 28 сут	9,6 90,4		23,4 144,8		19,9 136						12,4 116	12,5 115	13,0 114	23,8 152	20,2 140	19,8 134,8	44,3 198	116	110
$\sigma_{RC}^{уд}$, кг/МПа											7,15	7,04	7,12				3,6		
ОК, см																		28	27

Примечание: в числителе – прочность при изгибе, в знаменателе – при сжатии.

Полученные данные [53] свидетельствуют, что ГП «Melflux» в количестве 0,9 % от массы цемента показал очень высокий водоредуцирующий эффект; распływ из конуса Хагермана через 30 мин после первого измерения уменьшился всего на 7,0 %. При снижении количества добавки до 0,2 % водоредуцирующий эффект понизился до 2,08, а распływ суспензии через 15 мин уменьшился в 2,03 раза и составил 153 мм.

Отечественный ГП «Хидетал 9γ» компании «СКТ Стандарт», взятый в количестве 0,9 %, обеспечил также высокий водоредуцирующий эффект. У смесей с добавками «Хидетал 9γ» (935) и «Хидетал 9β» в той же дозировке диаметр распльва из конуса Хагермана через 15 и 30 мин после первого измерения увеличился соответственно на 19,2–21,2 и 1,1–8,8 %. У цементной суспензии с добавкой «Хидетал 9α», введенной в том же количестве, через 15 мин наблюдалась полная потеря текучести. Добавки серии «Хидетал» в дозе 0,2 % показали значительно более низкий водоредуцирующий эффект, что свидетельствует о нерациональности их использования в малых дозировках.

При изучении влияния В/Ц, СП и ГП на кинетику набора прочности цементного камня [53] в качестве вяжущего использовались красноярский цемент и два вида пластификаторов – зарубежный и отечественный. Были изготовлены образцы-балки размером 4×4×16 см из непластифицированного теста нормальной густоты и из пластифицированных суспензий с различным содержанием воды. Расплыв суспензии определялся с помощью конуса Хагермана.

Анализ полученных результатов показывает, что ГП на поликарбоксилатной основе являются эффективными пластификаторами. При замене ГП «Melflux» на отечественный «Хидетал 9γ» водоцементное отношение существенно увеличилось, что обусловило более низкую плотность цементного камня и потерю прочности на 10 % [53].

При изготовлении высокопрочных бетонов нового поколения с использованием молотых горных пород важно учитывать дисперсность каменной

муки. В порошковых бетонах молотый кварцевый песок или микрокварц являются реологически активными добавками в смеси с пластифицированной цементной суспензией. Однако последняя обладает реакционной активностью с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при длительных сроках твердения. Естественно, что микрокварц с очень высокой удельной поверхностью со временем будет интенсивнее проявлять свою реакционную активность, чем грубомолотый. Но для самоуплотняющихся порошковых, а также реакционно-порошковых бетонов важно прежде всего сохранение текучести при высоком водоредуцирующем эффекте, позволяющем перевести высокую плотность в прочность [101].

С целью установления влияния крупности микронаполнителя на реологические и прочностные свойства порошкового бетона были проведены исследования. Для экспериментов использовали ртищевский молотый песок трех удельных поверхностей – 1 420, 3 200 и 7 300 $\text{см}^2/\text{г}$ [198]. Все остальные компоненты были одинаковые и вводились в равных количествах.

Как следует из результатов исследования, прочностные показатели составов значительно не различались. Но в составе с высокой удельной поверхностью песка ($S_{\text{уд}} 7 300 \text{ см}^2/\text{г}$) существенно снизился расплыв смеси из конуса Хагермана, уменьшилась плотность бетона до 2 257 $\text{кг}/\text{м}^3$ за счет повышенного содержания воздуха (до 3,8 %). В составе с низкой удельной поверхностью песка ($S_{\text{уд}} 1 420 \text{ см}^2/\text{г}$), напротив, увеличилась растекаемость в результате снижения дисперсности и произошло водоотделение.

Таким образом, установлено, что оптимальная дисперсность кварцевой муки 3 000–4 000 $\text{см}^2/\text{г}$, что подтверждено исследованиями других составов бетонов [101, 106].

Одними из основных видов минерального сырья, используемых для производства строительных материалов, являются карбонатные породы, служащие в качестве наполнителей и заполнителей бетонов и других композитов [22, 23, 100, 204, 226]. Карбонатные зерна различных фракций могут выполнять как структурно-реологическую, так и матрично-наполняющую функции, т.е. они могут быть как модификаторами, так и наполнителями.

Согласно [100] известняки, используемые в качестве реологически активной добавки, делятся на категории. Критерием является водопоглощение гранул через 48 ч экспозиции. Известняк I категории с водопоглощением (w) < 2 % является наиболее пригодным для получения бетонов всех марок – от М200 до М1200, известняк II категории с $w = 2–4$ % может быть использован при получении бетонов марок от М200 до М1000, известняк III категории – марок от М200 до М800.

Нами были проведены исследования водопоглощения различных известняков с целью выявления возможности использования известняковой муки для изготовления реакционно-порошковых бетонов нового поколения.

Изучены основные реологические и физико-технические характеристики салаватской известняковой муки как реологически активной добавки, полученной помолотом известняка, в смеси с цементом. Исследования показали, что этот материал по показателям водопоглощения через 48 ч относится к I категории. В соответствии с требованиями к каменной муке, используемой в качестве реологически активного компонента, ее удельная поверхность должна быть в пределах 3 000–4 000 см²/г, как показано ранее в работах [101, 106]. Для получения каменной муки необходимой дисперсности был осуществлен помол известняка в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд}$ 3 200 см²/г. Для окончательной оценки качества каменной муки определяли расплыв ее водной суспензии в смеси с цементом и суперпластификатором, а также водоредуцирующий эффект. Для этого вначале определяли количество воды от массы цемента для получения расплыва суспензии из конуса Хагермана, равного 280–320 мм, затем эксперимент проводился на пластифицированной суспензии. В качестве гиперпластификаторов использовали «Melflux 5581». В воду затворения с ГП при постоянном перемешивании постепенно высыпали портландцемент и через 5 мин суспензию выливали в конус. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы на цементах различных производителей при В/Ц 0,18–0,2 обеспечивают расплывы

диаметром 230–280 мм и водоредуцирующий эффект от 2,0 до 2,8, т.е. снижают расход воды в 2,0–2,5 раза [69, 101].

После тестирования растекаемости цементной суспензии вторым этапом являлась оценка растекаемости суспензии из композиции двух порошков – цемента и каменной муки в соотношении по массе 1:0,5 и 1:1. Если расплывы таких суспензий будут одинаковы при равном количестве воды, то мука не ухудшает способности цемента разжижаться под действием суперпластификатора. Если же при одинаковых расплывах цементно-минеральная смесь потребует меньшее количество воды, то, следовательно, мука усиливает действие суперпластификатора и является наиболее приемлемой в качестве реологически активной добавки, а если она потребует большого количества воды для одинакового расплыва с цементной, то ее использование становится возможным лишь в том случае, если расход воды увеличивается не более чем на 10–15 % [101, 105].

В качестве примера, поясняющего методику оценки каменной муки, приведем результаты эксперимента с тестированием цементной суспензии и суспензии цемента с салаватской известняковой мукой с $S_{уд} 3 200 \text{ см}^2/\text{г}$. Суспензия из двух порошков с гиперпластификатором «Melflux 5581» требует меньшее количество воды для получения такого же расплыва, как у цементной. Водоредуцирующий (водопонижающий) эффект гиперпластификатора в составе этой суспензии на 11 % выше, чем в цементной. Таким образом, салаватская известняковая мука относится к I категории. Ее можно использовать для изготовления не только малопластичных и жестких бетонных смесей, но и самоуплотняющихся и саморастекающихся. При соотношении цемент : известняковая мука, равном 1:1, могут изготавливаться бетоны марок не выше М300. Чаще всего их соотношения в бетонах составляют 1:0,75 или 1:0,5, при которых реотехнологический показатель расплыва суспензий практически не меняется. Исследования реакционно-порошкового бетона с использованием известняковой муки с соотношением цемент : каменная мука 1:0,5 (состав РПБИЦБ-2) показали, что полученный бетон имеет прочность

на осевое сжатие через 1 сут – 67 МПа, через 28 сут – 130 МПа, прочность при изгибе через 1 сут составила 9,8 МПа, через 28 сут – 14,5 МПа. Расплыв смеси на конусе Хагермана – 30 см [98]. Как видно из полученных данных, каменную муку можно использовать в качестве тонкомолотого наполнителя для получения самоуплотняющихся и саморастекающихся бетонных смесей и высокопрочных бетонов. В качестве тонкодисперсных порошков рекомендуются также белые и черные сажи. Физико-механические свойства композитов с данными наполнителями охарактеризованы в работах [102, 103].

Как известно, при реакциях гидратации и кристаллизации клинкерных фаз портландцемента, наряду с основными фазами – гидросиликатами (ГСК), гидроалюминатами, гидросульфалюминатами кальция, характерно образование гидроксида кальция (СН), создающего необходимую для обеспечения коррозионной стойкости арматуры в железобетоне щелочность среды на уровне рН 11,8–12,5 [5, 179, 218], количество которого, как правило, превышает требуемое, поэтому цементный камень имеет определенный его резерв, который может быть использован в других полезных направлениях. Одним из них является применение микрокремнеземов, содержащих до 80–90 % активного диоксида кремния в сочетании с супер- или гиперпластификатором. Такая добавка не только пластифицирует и водоредуцирует бетонную смесь, но и частично связывает в ГСК гидроксид кальция, упрочняя структуру цементной композиции и бетонов на ее основе. В работе [112] показано, что замена части цемента добавкой способствует повышению прочности бетона более чем в 1,5 раза при содержании SiO_2 -акт. 20 %. Изучению характеристик цементного камня в зависимости от содержания микрокремнезема в большом диапазоне концентраций посвящен ряд работ [43, 61]. Нами исследовалось влияние количества этой добавки на растекаемость суспензий, формирование пластической прочности и прочностные показатели цементного камня [52]. В качестве компонентов цементно-минеральной суспензии использовались вольский и красноярский цементы марки ПЦ 500 Д0, липецкий микрокремнезем в количестве от 10 до 20 % от массы цемента. Содержание

ГП во всех составах было принято 0,9 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Результаты испытаний приведены в работе [53].

Как следует из результатов исследований, индукционный период у системы, содержащей микрокремнезем, продолжительнее на 2 ч, что обусловлено увеличением водопотребности цемента с МК. По этой же причине высокими прочностными характеристиками в 28 сут и более интенсивной кинетикой формирования прочности обладал состав без МК. В результате высокой дисперсности липецкого МК в составе на красноярском ПЦ с 20 % МК увеличение В/Т до 0,28 не позволило получить самоуплотняющуюся суспензию, однако прочность цементного камня, несмотря на высокое значение В/Т, такая же, что и у состава с 7 % МК. Анализируя показатели плотности составов, содержащих МК, можно увидеть, что увеличение его количества приводит к существенному росту воздухововлечения. С повышением содержания МК с 10 до 20 % плотность цементного камня на вольском цементе снизилась на 118 кг/м³. Вместе с тем высокие дозировки МК гарантируют более значительный прирост прочности в поздние сроки, и тем он выше, чем меньше вовлекается воздуха при перемешивании.

В Западной Европе существуют ограничения по применению порошкового МК [93]. Для приготовления бетонов его часто используют в виде суспензии. В связи с этим была изучена контракция водной суспензии с МК, изготовленной при В/Т 1,5, обеспечивающем ее текучесть и деаэрацию. Контракция после 20-дневной выдержки составила 5 мл на 100 г сухого МК. Использование суспензии позволяет существенно понизить воздухововлечение. Повышение концентрации МК до 20 % увеличивает ее водосодержание на 33 %.

Существенное воздействие на свойства РПБ оказывает качество песка – содержание SiO₂ и глинистых примесей. Для выявления влияния глинистых примесей использовали красноярский кварцевый песок Дзержинского карьера с содержанием SiO₂ 95,2 % [222]. Особенностью этого месторождения является наличие чистого каолина в количестве 4,1 %. Фракция песка 0–

0,63 мм. Молотый песок был получен помолом до удельной поверхности $3\ 100\ \text{см}^2/\text{г}$. Использование песка, не отмытого от каолина, приводит к полной потере текучести. Бетонная смесь характеризуется глиноподобной пластичностью и практически не растекается при 30 ударах на встряхивающем столике. Прочность бетона уменьшилась до 75,6 МПа за счет сильного воздухововлечения (до 6 %). Отмытый тонкий и молотый песок обеспечивает высокую текучесть, прочность на сжатие в 1,7 раза, на растяжение при изгибе – в 1,36 раза выше. Удельный расход цемента снизился в 1,7 раза [222]. Таким образом, для получения высококачественных бетонов нового поколения необходимы чистые кварцевые пески, не содержащие глинистых включений.

Как отмечалось в обзорной главе, значительному повышению прочности бетонов способствует их армирование дисперсной арматурой. Впервые получен сверхвысокопрочный самоуплотняющийся порошково-активированный песчаный фибробетон с классом прочности на сжатие В150 и с расходом цемента $711\ \text{кг}/\text{м}^3$ за счет порошковой и тонкозернистой активации его молотым кварцевым песком, МК, тонким песком фракции 0,16–0,63 мм с добавлением стальной фибры и углеродных волокон соответственно 3,0 и 0,5 % по объему бетона [60].

Получены количественные зависимости изменения свойств цементных композитов от способа активации воды затворения, силы тока и содержания пластифицирующих и водоудерживающих добавок. Установлено, что при применении магнитной воды и воды, обработанной совместно в электроактиваторе и в условиях воздействия магнитного поля, прочность цементного камня при изгибе и на сжатие цементного камня возрастает соответственно на 7 и 20 % по сравнению с прототипом, а наполненных композиций – до 30 % [243]. В лабораторных и производственных условиях установлено повышение подвижности растворных и бетонных смесей, затворенных активированной водой. При этом прочность раствора и бетона повышается на 13–

20 %. Разработана технология изготовления композитов на цементных связующих и активированной воде затворения [243]. Установлена повышенная эксплуатационная стойкость материалов. Показано, что цементные материалы на электрохимически активированной воде затворения имеют стойкость в 2% растворе серной кислоты в 1,1–1,3 раза выше, чем составы на обычной воде. Выявлена повышенная стойкость в биологической агрессивной среде материалов, изготавливаемых с использованием воды, обработанной магнитным полем. При применении воды затворения, активированной электрическим током, а также совместно электрическим током и магнитным полем, морозостойкость материалов повышается на 18–40 % [243].

Существенное влияние на свойства цементного камня оказывают добавки гидросиликатов кальция [158]. Нами выявлено, что введение в порошково-активированные песчаные бетоны разработанной нами нанометрической добавки гидросиликатов кальция [52, 60, 98], модифицированной ускорителем твердения и ингибитором коррозии стали, позволяет значительно ускорить набор прочности бетонов через 8–10 ч при нормальном твердении и осуществлять распалубку изделий. Действие добавки начинает заметно проявляться между 6–10 ч после приготовления смеси. Через 6 ч прочность превышает контрольную в 32 раза, через 8 ч – в 10,6 раза и через 10 ч – в 4,3 раза. Через сутки твердения и в дальнейшем прочностные показатели постепенно выравниваются. Важно, что через 9–10 ч возможны распалубливание форм и обеспечение твердения изделий при температуре около 20 °С без проведения тепловлажностной обработки.

Таким образом, комбинация реологически активных наполнителей микрометрического размера, таких как молотые горные породы, очень тонкие пески, суперпластификаторы и наночастицы аморфного кремнезема, выводит микронанотехнологии бетонов на новый, более перспективный этап беспропарочных и малопропарочных производств.

Исходя из цели и задач диссертационного исследования, обзора отечественной и зарубежной литературы, экспериментально-теоретических изысканий, приведенных в п. 3.1 и 3.2 настоящей главы, посвященных цементным матричным композитам и порошково-активированным бетонам, для последующих исследований выбраны составы, относящиеся к базовым (таблица 3.3), приготовленным на активированной воде затворения и декоративные (таблица 3.4), с биоцидными добавками, в том числе нового поколения (таблицы 3.5 и 3.6). Рассматривались как промышленно изготовленные отечественные биоцидные добавки («Тефлекс», полигексаметиленгуанидин стеарат-порошок), так и зарубежные (террастерил, террагрунт, Rosima желтая и черная), а также специально синтезированные в Волгоградском техническом университете материалы на основе цинка и меди.

Таблица 3.3 – Базовые составы композитов

Компоненты	Содержание компонентов, мас. ч, для состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цемент ульяновский ПЦ 500 Д0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Вода	0,267	0,35	0,171	0,6	0,475	0,525	0,56	0,56	0,261	0,289
ГП «Melflux 1641F»	–	–	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	–	–	–
СП «Фортрайс TM -Стронг»	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015	–
ГП «Хидетал 9γ»	–	–	–	–	–	–	–	0,012	–	–
СП «Хидетал-П-5»	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015
Микрокремнезем липецкий	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	–
Микрокварц	–	–	–	1,1	0,75	–	–	0,825	–	–
Кварцевый песок фракции 0–0,63 мм	–	–	–	2,753	1,775	2,065	2,51	2,065	–	–
Кварцевый песок фракции 0,63–2,5 мм	–	–	–	2,347	1,975	1,76	2,14	1,76	–	–

Таблица 3.4 – Составы композитов с пигментами и на активированной воде затворения

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. ч.								
	ПЦ 500 ДО	Вода	Вода активированная по режиму Э+М (1-1)	Вода активированная по режиму Э+М (3-3)	Вода активированная по режиму Э+М (6-6)	Пигмент «Железоокисный красный»	Пигмент «Железоокисный желтый»	Пигмент «Зеленый глауконитовый»	Пигмент «Сурик железный»
М0	1	0,267	–	–	–	–	–	–	–
М1	1	–	0,264	–	–	–	–	–	–
М3	1	–	–	0,26	–	–	–	–	–
М6	1	–	–	–	0,264	–	–	–	–
П1	1	0,292	–	–	–	0,033	–	–	–
П3	1	0,331	–	–	–	–	0,057	–	–
П6	1	0,306	–	–	–	–	–	0,129	–
П7	1	0,317	–	–	–	–	–	–	0,049

Таблица 3.5 – Составы с биоцидными добавками на основе соединений гуанидина и составы, включающие биоцидную добавку и гиперпластификатор

№ составов	Содержание, мас. ч.								
	Цемент	Вода	Тефлекс Дезинфекант	Тефлекс Универсальный	Ультрадез-БИО	Melflux 5581	Микрокремнезем	Микрокварц	Песок фр. 0,63–2,5 мм
T1	1,000	0,267	–	–	–	–	–	–	–
T2	1,000	0,267	0,030	–	–	–	–	–	–
T3	1,000	0,267	–	0,030	–	–	–	–	–
T4	1,000	0,267	–	–	0,030	–	–	–	–
T5	1,000	0,35	–	–	–	–	–	–	–
T6	1,000	0,35	0,030	–	–	–	–	–	–
T7	1,000	0,35	–	0,030	–	–	–	–	–
T8	1,000	0,35	–	–	0,030	–	–	–	–
T9	1,000	0,195	–	–	–	0,009	–	–	–
T10	1,000	0,195	0,030	–	–	0,009	–	–	–
T11	1,000	0,195	–	0,030	–	0,009	–	–	–
T12	1,000	0,195	–	–	0,030	0,009	–	–	–
T13	1,000	0,589	–	–	–	0,009	0,100	0,750	3,75
T14	1,000	0,537	0,030	–	–	0,009	0,100	0,750	3,75
T17	1,000	0,267	0,030	–	–	0,009	–	–	–
T18	1,000	0,35	0,030	–	–	0,009	–	–	–
T19	1,000	0,195	0,030	–	–	0,009	–	–	–

Таблица 3.6 – Составы с биоцидными добавками нового поколения

№ состава	Тип биоцидной добавки	Состав, г		
		Цемент	Вода	Добавка
МФ1	Контроль	100	29	0
МФ2	Медьсодержащая добавка	100	28,5	0,5
МФ3		100	28	1
МФ4		100	26,5	2,5
МФ5		100	24	5
МФ6		100	21,5	7,5
МФ7		100	19	10
R11		Контроль	100	29
R12	Rosima желтая	100	28,5	0,5
R13		100	28	1
R14		100	26,5	2,5
R15	Rosima черная	100	28,5	0,5
R16		100	28	1
R17		100	26,5	2,5
УФ21		Контроль	100	29
УФ22	Цинксодержащая добавка	100	28,5	0,5
УФ23		100	28	1
УФ24		100	26,5	2,5
УФ25		100	24	5
УФ26		100	21,5	7,5
УФ27		100	19	10
ДТ31	Контроль	100	29	0
ДТ32	Тэфлекс	100	28,5	0,5
ДТ33		100	28	1
ДТ34		100	26,5	2,5
ДТ35		100	24	5
ДТ36		100	21,5	7,5
ДТ37		100	19	10
ТШ41	Контроль	100	29	0
ТШ42	Террастерил	100	28,5	0,5
ТШ43		100	28	1
ТШ44		100	26,5	2,5
ТШ45		100	24	5
ТШ51	Контроль	100	29	0
ТШ52	Террагрунт	100	28,5	0,5
ТШ53		100	28	1
ТШ54		100	26,5	2,5
ТШ55		100	24	5
ПГМ61	Контроль	100	29	0
ПГМ62	Полигексаметиленгуанидинстеарат (порошок)	100	29	0,5
ПГМ63		100	29	1
ПГМ64		100	29	2,5

3.3 Оценка процессов структурообразования, структуры, прочности и деформативности цементных композитов

Создание бетонов и других цементных композитов с требуемыми и улучшенными показателями плотности, структуры, прочности, жесткости и других свойств обеспечивается по схеме «состав – технология – структура – свойства» и в первую очередь условиями прохождения процесса гидратации, протекания пуццолановых реакций между частицами соседних уровней. Ю. М. Баженовым, Е. М., Чернышовым, В. И. Калашниковым, В. Р. Фаликманом, С. В. Федосовым, В. Г. Хозиным, А. В. Шейнфельдом, Н. И. Макридиным, Е. Г. Величко, И.В. Догниным, С. С. Каприеловым, В. И. Коломийцем и другими учеными проведено большое количество исследований с помощью физико-химических методов в этой области [18, 21, 47, 111, 116, 141, 170, 199, 232, 233, 246]. Результаты исследования показали, что включение в состав КМ суперпластификатора и комплекса ультрадисперсных и грубодисперсных материалов в значительной степени влияет на процессы гидратации цемента, формирования фазового состава новообразований. Основными выводами исследований являются следующие.

- Создание высококачественных самоуплотняющихся бетонов и самонивелирующихся масс достигается за счет применения поликарбоксилатных суперпластификаторов, которые благодаря совокупности электростатического и стерического (пространственного) эффектов диспергирования позволяют достичь водоредуцирующего эффекта более 30 %; цементное тесто должно иметь такое водоцементное отношение, при котором частицы цемента настолько уплотнены, что никакого водоотделения не происходит.

- При реакции гидратации портландцемента образуются основные фазы – гидросиликаты, гидроалюминаты кальция, а также гидроксид кальция. Пластификаторы быстро адсорбируются на первичных гидратных новообразованиях, в этой связи содержание C_3A является одним из основных факторов, определяющих эффективность действия данных добавок. Добав-

ки-пластификаторы оказывают затормаживающее действие на процессы гидратации цементного камня в ранние сроки твердения.

- Изучены процессы структурообразования цементных композитов, получаемых на активированной воде затворения. Рентгеноструктурные исследования показали увеличение интенсивности линий гидросиликата кальция и уменьшение – трехкальциевого силиката в ранние сроки твердения, что свидетельствует о большей степени их гидратации. Данные выводы подтверждены сравнительными показателями начала схватывания составов на активированной воде и контрольных образцов. При этом наибольший эффект по срокам схватывания достигается у пластифицированных составов.

- Гидроокись кальция, образуемая при реакции гидратации, является важным фактором обеспечения коррозионной стойкости арматуры в железобетоне, формирует необходимую для этих целей щелочность среды на уровне pH 11,5–12,5. Как правило, избыточное количество образовавшегося СН может быть использовано в других полезных направлениях. Одно из таких направлений реализуется применением в технологии бетона добавок-модификаторов серии МБ, содержащих до 90 % активного диоксида кремния (SiO_2 акт.), обычно в виде ферросилиция. Реакция взаимодействия СН и SiO_2 акт. идет с образованием ГСК практически без увеличения объема твердой фазы при коэффициенте изменения объема твердой фазы V_0 порядка 1, что особенно благоприятно для водоредуцированных систем на поздних стадиях твердения, когда исчерпывается резерв капиллярного пространства и процесс происходит с приростом фазы – носителя прочности в безраспорном режиме, т.е. без формирования внутренних напряжений, в отличие от прямых реакций гидратации клинкерных фаз.

- Пуццоланическая реакция в бетонах с микрокремнеземом при термообработке способствует образованию наиболее прочных разновидностей С–S–Н(i) – ксонотлита. На рентгенограммах составов с содержанием МК 7 % от массы цемента наблюдались следующие фазы: твердый раствор С–S–Н(B); афвиллита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На рентгенограммах составов с содержи-

ем МК 10 и 20 % преимущественно наблюдались фазы γ -гидрат и γ - C_2S , а в составе с 30 % МК – фазы некойта и афвиллита. На рентгенограммах цементного камня с повышенным содержанием МК не обнаружены фазы портландита – $Ca(OH)_2$. Конечно, отсутствие этой фазы может повлиять на поведение арматуры в бетоне, а именно усилить ее коррозию. Однако применение ингибитора коррозии стали – нитрита натрия в количестве 2 % от массы вяжущего (Ц+МК) позволяет применять микрокремнезем в бетонах в повышенных дозировках.

Наши исследования были посвящены изучению процессов структурообразования цементного камня, модифицированного биоцидными добавками, методами рентгенофазового и термического анализа. Исследуемые составы приведены в таблице 3.6, а методы исследования – в главе 2.

Исследование влияния содержания различных биоцидных препаратов на процессы структурообразования цементных композитов, модифицированных биоцидными добавками – медьсодержащей, цинксодержащей, полигексаметиленгуанидином, террагрунтом, террастерилом, «Тефлексом», Rosima желтой и черной в количестве 2,5 % и Rosima желтой в количестве 0,5 %, проводилось на цементном камне после 28 сут твердения. Результаты рентгенофазового анализа процессов его гидратации, представлены на рисунке 3.2.

В ходе качественного анализа представленных дифрактограмм установлено, что в составе изученных образцов цементного камня как на основе рядового цемента, так и модифицированного биоцидными перпаратами после 28 сут твердения идентифицированы следующие минералы:

– алит (C_3S) с d (Å) = [...; 5,901, 5,467; ...; 3,022; ...2,776; 2,730; ...; 2,602; ...; 2,185; ...; 1,771; 1,752; ...; 1,632; ...];

– белит (β - C_2S) с d (Å) = [...; 2,878; ...; 2,785; 2,748; ...; 2,609; ...; 2,189; ...];

– браунмиллерит (C_4AF) с d (Å) = [7,240; ...; 2,770; 2,670; 2,630; ...; 2,040; ...; 1,920; ...];

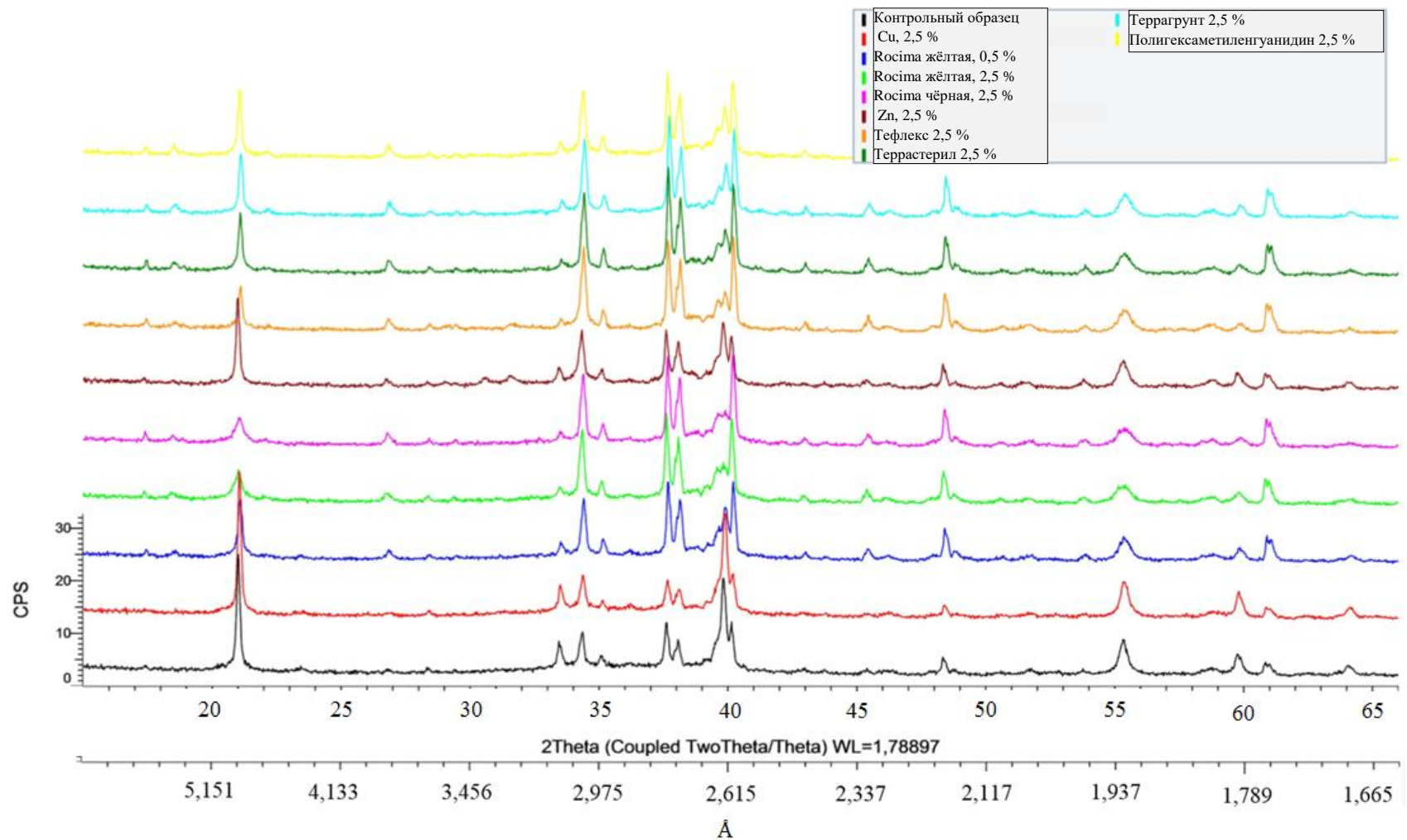


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы модифицированного биоцидными препаратами цементного камня после 28 сут твердения

- этtringит $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O})$ с d (Å) = [9,730; ...; 5,610; ...; 3,880; ...; 3,480; ...; 2,773; ...];
- портландит $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ с d (Å) = [4,930; 3,110; 2,630; 1,930; 1,790; 1,690; ...];
- C–S–H-гель с d (Å) = [...; 3,070; 2,800; ...; 1,830; ...].

Согласно данным рисунка 3.2, после 28 сут твердения рядового цемента, а также цементов, модифицированных медь- и цинксодержащими биоцидными препаратами (2,5 %), интенсивности линий с межплоскостными расстояниями, характерными для алита, значительно снижены (в частности, при d (Å) 5,901, 5,467 рефлексы практически отсутствуют), а интенсивности линий с межплоскостными расстояниями, характерными для портландита, практически в два раза больше по сравнению с другими составами. Полученный результат говорит о большей степени гидратации данных составов.

Незначительное снижение интенсивности линий, характерных для портландита, а также более четкие рефлексы, характерные для алита, отмечены для составов цементного камня, модифицированного биоцидными препаратами.

В результате проведенного рентгенофазового анализа цементного камня, модифицированного биоцидными препаратами, установлены особенности фазовых превращений в твердеющих композитах, в частности качественные зависимости степени гидратации цементного камня от вида и количества добавки в составе. Установлено, что медь- и цинксодержащие биоцидные препараты в количестве 2,5 % практически не оказывают влияния на гидратацию цементного камня, полигексаметиленгуанидин, террагрунт, террастерил, «Тефлекс» в количестве 2,5 %, а также Rosima желтая в количестве 0,5 % незначительно снижают ее после 28 сут твердения. Менее всего прогидратировали составы с добавками Rosima желтая (2,5 %) и Rosima черная (2,5 %).

Исследование процессов структурообразования цементных композитов, модифицированных биоцидными добавками, проводилось также методом термического анализа. Данный метод основан на термическом воздействии на вещество и регистрации химических и физических превращений в системе

(измерение потери массы, измерение выделившейся или поглощенной теплоты и др.).

Согласно данным, представленным на рисунке 3.3, выделим основные фазы, характерные для всех составов цементных композитов, модифицированных биоцидными добавками, в возрасте 28 сут. Первый широкий пик в интервале температур от 35 до 250 °С соответствует наложению эффектов диссоциации не связанной кристаллически воды, дегидратации С–S–Н-геля. Слабый эндотермический эффект с пиком при температуре 130–140 °С, присутствующий на кривых ДТГ и ДТА, соответствует разложению этtringита. Сильный эндотермический эффект и значительная потеря массы с пиком от 150 до 230 °С, возможно, соответствуют наложению реакций дегидратации C_2ASH_8 и моносульфата кальция. Два следующих эндоэффекта в интервале температур 250–450 °С соответствуют разложению гидроалюминатных фаз, возможно, C_4AH_{14} . Сильный эндотермический эффект и значительная потеря массы с пиком от 450 до 550 °С соответствуют удалению кристаллически связанной воды из СН (данный эффект практически отсутствует на ДТГ- и ДТА-кривых составов № Т13 и Т14, что объясняется наличием в них микрокремнезема, связывающего СН). Также на ДТА-кривых составов № Т13 и Т14 в интервале температур от 570 до 580 °С отмечено наличие эндоэффекта, характерного для кварца, что также объясняется первоначальным составом композита (см. таблицу 3.5). Эндотермические эффекты и потеря массы в интервале температур от 600 до 850 °С соответствуют разложению карбоната кальция, образовавшегося в результате карбонизации продуктов гидратации цемента. На ДТА-кривых составов № Т13 и Т14 в интервале температур от 870 до 930 °С наблюдается ярко выраженный экзоэффект образования волластонита, что также объясняется наличием в них микрокремнезема, связывающего СН с образованием С–S–Н-геля типа В.

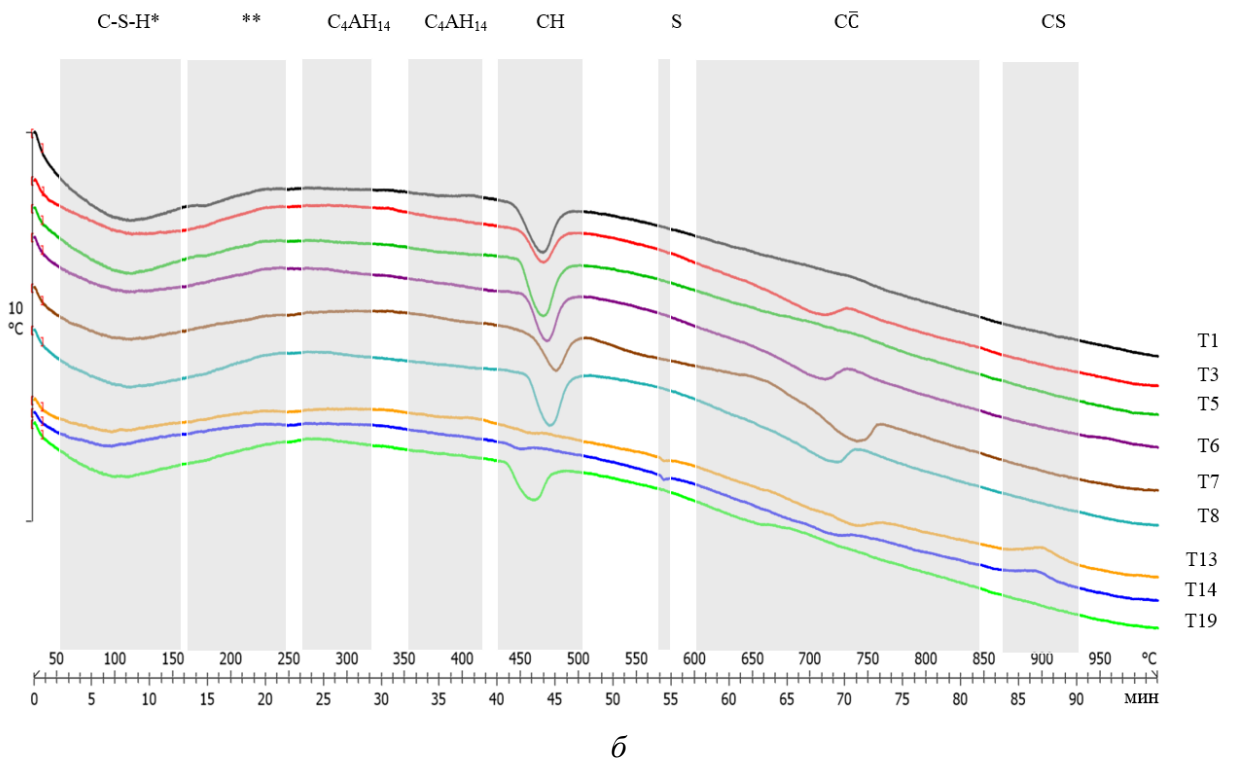
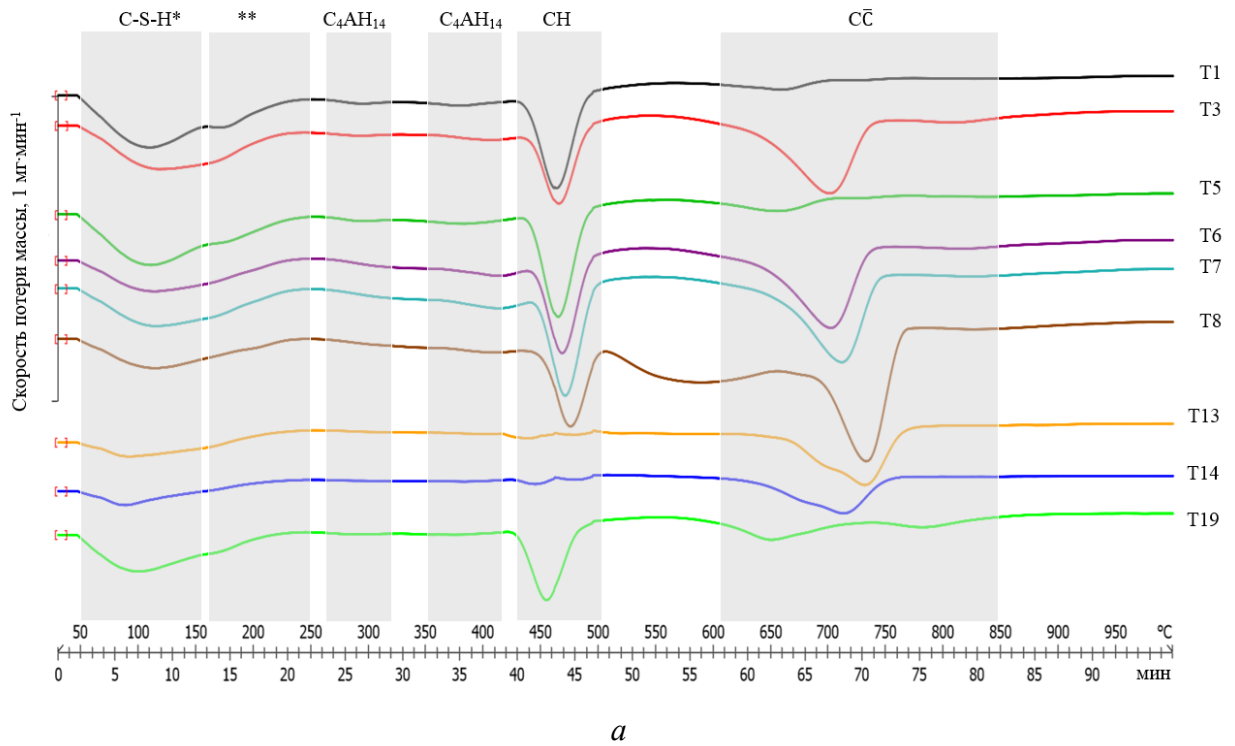


Рисунок 3.3 – ДТГ (*a*) и ДТА (*б*) цементного камня в возрасте 28 сут: T1, T3, T5, T6, T7, T8, T13, T14, T19 – номера составов (см. таблицу 3.5)

* – данной области соответствует также дегидратация этtringита;

** – данной области соответствует дегидратация C_2ASH_8 и моносульфата кальция

Таким образом, исследование кинетики гидратации цементных композитов, модифицированных биоцидными добавками на основе соединений гуанидина, выявило особенности фазовых превращений в композитах в зависимости от вида биоцидных препаратов.

Капиллярно-пористая структура цементного камня, его высокопористая внутренняя поверхность в значительной степени определяют интенсивность вымывания составляющих бетонов на цементных связующих веществах при эксплуатации в агрессивных средах.

В наших исследованиях пористость и внутренняя поверхность пор определялись по методу Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ) с помощью АSААР 2000 фирмы «Micromeritics». Методика приведена в главе 2. Изученные составы и результаты проведенных исследований приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты исследований

Номер состава	Внутренняя поверхность пор, м ² /г	Пористость, %
1	5,0298	16,710 0
2	11,3416	19,1841
3	2,9122	12,5173
4	3,6008	11,2362
5	5,9816	8,9887
6	3,5615	9,7886
T9	6,4964	10,7968
T17	5,1297	12,2809
T18	7,6094	20,4168
T19	6,8942	12,0931
3B	32,1824	39,5702
9B	25,9365	40,5065
3	15,8223	27,456 0
9	18,8648	35,2463

Выполним сравнение показателей пористости для различных составов цементных композитов. Сравнение составов № 1–3, различающихся между собой количественным содержанием воды затворения и наличием добавки

гиперпластификатора, доказывает известное положение о том, что увеличение водосодержания в смесях приводит к повышению, а добавка пластификатора – к снижению пористости. При этом изменение внутренней поверхности пор происходит по подобной зависимости. Так, увеличение В/Ц на 31 % по сравнению с тестом нормальной плотности обеспечивает повышение пористости цементного камня на 15 %, а доведение цементного теста до нормальной плотности (с содержанием гиперпластификатора в количестве 0,09 %) с В/Ц 0,171 способствует ее снижению на 25,8 %.

Изменение количества тонкодисперсного наполнителя в песчаных смесях также заметно сказывается на пористости. Так, сравнение составов № 4 и № 5 показывает, что пористость высоконаполненного материала снижается на 20,1 %, но при этом внутренняя поверхность пор ниже у состава № 4.

Введение микрокварца способствует повышению пористости цементных композитов. Это видно при сравнении составов № 4 и № 6. Если у варианта № 4 пористость равна 11,2362 %, то у состава № 6 – 9,7886 %. Внутренняя поверхность пор также несколько выше у образца состава № 4. Совместное введение в составы микрокварца и микрокремнезема способствует снижению пористости.

Введение добавки «Гефлекс Антиплесень» также приводит к снижению пористости. Из сравнения составов № 1 и № Т17 видно, что пористость цементного камня с биоцидной добавкой ниже. Увеличение содержания воды в составах с биоцидной добавкой увеличило как пористость, так и внутреннюю поверхность пор. С биоцидной добавкой «Гефлекс Антиплесень» эффективно работает и гиперпластификатор «Melflux». Их совместное введение способствовало дальнейшему снижению пористости (состав № Т-19). Внутренняя поверхность пор во всех случаях больше, чем у контрольного варианта.

К значительной пористости цементного камня приводит введение наполнителя микрометрического размера. Так, включение белой и черной сажи в равных количествах (по 30 мас. ч. на 100 мас. ч. портландцемента)

привело к увеличению этого показателя соответственно до 39,5702 и 37,4560 %. При этом водоцементное отношение составов достигло 1,21 и 1,17. У контрольного состава (теста нормальной густоты) В/Ц составляет 0,25.

Прочность и деформативность конструкционных материалов являются одними из основных параметров в технике, которые характеризуют их сопротивление разрушению и определяют целостность и работоспособность конструкций.

Для получения основных физико-механических характеристик (кубиковая прочность, прочность на растяжение при изгибе и модуль упругости) были проведены кратковременные испытания. Они состояли из испытаний на сжатие кубических и призматических образцов.

Исследования выполнены в два этапа. На первом проведены комплексные исследования по установлению количественных зависимостей свойств материалов старого, переходного и нового поколений с последующим сравнением их физико-технических свойств. Эксперименты на втором этапе были направлены на установление свойств и оптимизацию составов с учетом их модификации добавками, активации воды затворения, способствующих улучшению их декоративных свойств, биологической и климатической стойкости и силового сопротивления, снижения стоимости. При этом в качестве таких добавок использованы неорганические пигменты, биоцидные препараты, гиперпластификаторы, а также местные и недефицитные наполнители различного размерного уровня. Активация воды затворения осуществлялась электрохимическим способом. Составы, принятые для исследований на первом этапе, приведены в таблицах 3.3–3.6.

С учетом того что важным является вопрос влагосодержания цементных композитов, при их испытаниях на биостойкость и климатическую стойкость прочность и жесткость материалов определялись на образцах, твердевших в нормальных температурно-влажностных условиях и при температурно-влажностной обработке. В зависимости от состава композиций термо-

влажностная обработка способствовала как повышению, так и снижению прочностных показателей и деформативности в незначительных пределах.

На рисунках 3.4–3.6 показано изменение свойств составов по отношению к составу на основе теста нормальной густоты.

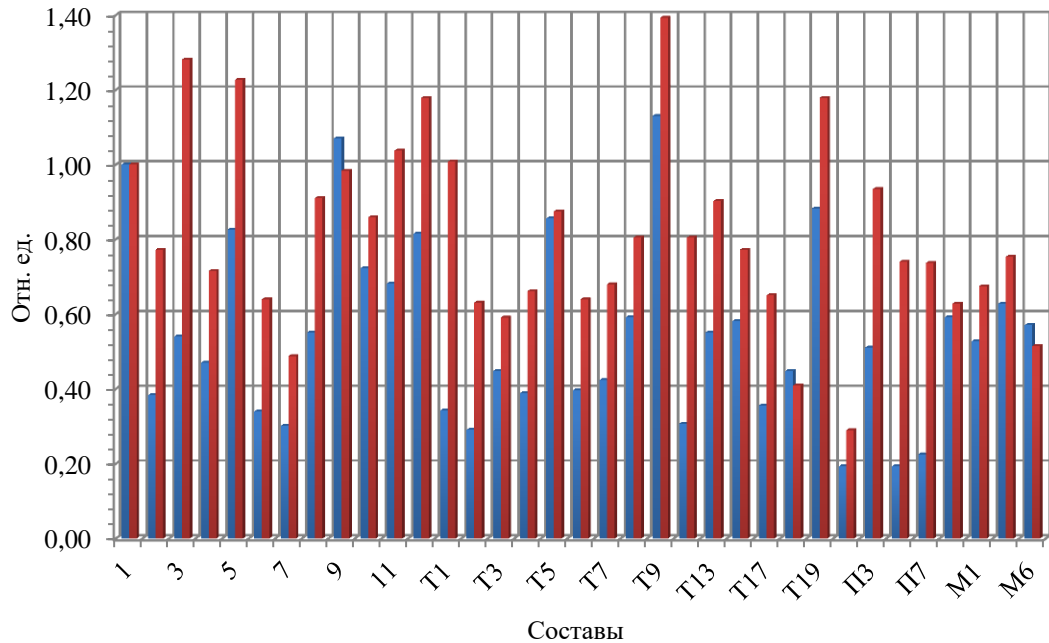


Рисунок 3.4 – Предел прочности при изгибе цементных композитов, отвержденных в нормальных условиях и при термовлажностной обработке

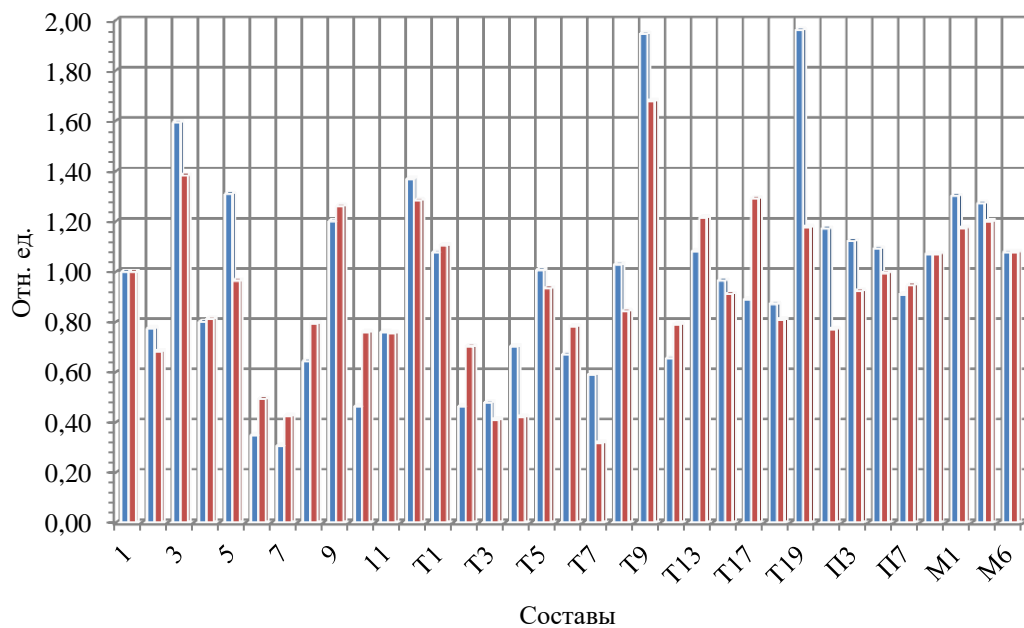


Рисунок 3.5 – Предел прочности при сжатии цементных композитов, отвержденных в нормальных условиях и при термовлажностной обработке

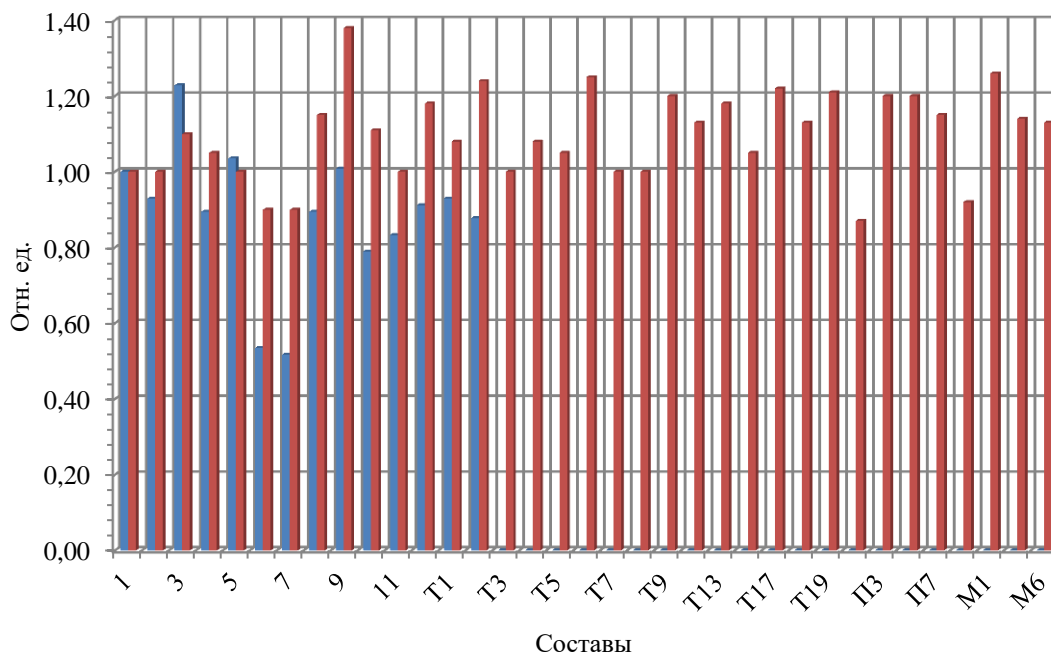


Рисунок 3.6 – Модуль упругости цементных композитов, отвержденных в нормальных условиях и при термовлажностной обработке

Рассмотрим материалы, отвержденные в температурно-влажностных условиях. Из сравнения составов № 1 и № 2, отличающихся водосодержанием, видно, что увеличение количества воды затворения в цементном камне приводит к снижению прочности как при сжатии, так и при изгибе. Из графиков следует, что применение гиперпластификатора «Melflux 1641F» в составе № 3 привело к значительному увеличению цементноводного отношения: в 1,56 раза по сравнению с составом № 1 и в 2,04 раза по сравнению с составом № 2. Введение пластификатора «Melflux 1641F» способствовало резкому увеличению прочности на сжатие по сравнению с прототипом без наличия пластификатора – в 1,20 и в 1,72 раза. Более значительное изменение наблюдается для прочности на изгиб, которая по сравнению с составом № 2 увеличивается в 2,91 раза, что коррелирует с ранее установленным влиянием водоцементного отношения. Введение же пластификатора марки «Хидетал 9γ» понизило прочностные показатели. Значительный эффект по показателю прочности выявлен при применении активированной воды затворения для приготовления композитов. Активация воды по режимам М1 и

МЗ способствовала повышению прочности на 10 % при испытаниях на изгиб и на сжатие. В то же время из результатов испытания следует, что применение активированной воды не оказывает значительного влияния на модуль упругости. Введение микрокварца, песка фракции до 0,63 мм и 0,63–2,5 мм позволило получить порошок бетона с прочностью, близкой к прочности цементного камня на основе теста нормальной густоты. Здесь видна существенная роль микрокварца – составы без данного наполнителя показали более низкую прочность. Из графиков следует, что применение тонкодисперсного кварца в составах песчаного бетона приводит к повышению прочностных показателей от 1,62 до 2,55 раза, что объясняется ростом плотности упаковки кварцевого заполнителя и находит подтверждение в увеличении плотности таких образцов на 9,5 %. В то же время снижение плотности на 1,3 % состава № 5 по отношению к составу № 4 не только не снизило прочностные показатели, а привело к росту прочности на сжатие на 9,1 %, прочности при изгибе на 20,6 %, что объясняется применением кварцевого наполнителя – микрокремнезема с более активной поверхностью, чем у микрокварца, что, как известно, влияет на повышение R_{tb} и особенно R_{bb} .

Следует отметить, что наполненные составы без микрокварца показали понижение модуля упругости по сравнению с цементным камнем на основе теста нормальной густоты, а при введении добавки микрокремнезема модуль упругости повышается. Также благоприятное влияние на повышение модуля упругости оказывают оба вида пластификатора, что обусловлено снижением В/Ц и повышением прочности.

Примечательным является то, что применение пигментов в образцах, прошедших термовлажностную обработку, способствовало повышению прочности при испытании на изгиб и сжатие по сравнению с материалами, твердевшими при нормальных температурно-влажностных условиях. Возможно, более высокая температура способствовала усилению взаимодействия составляющих цемента с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Что касается показателя модуля

упругости, то пигменты и биоцидные препараты не оказали на него существенного влияния.

Значительный интерес представляют исследования по установлению влияния биоцидных препаратов, пигментов и активированной воды затворения на упругопрочностные свойства цементных композитов. Из графиков следует, что цементный камень на основе теста нормальной густоты с добавками «Тефлекс Универсальный», «Ультрадес Био» и «Тефлекс Дезинфекант» имеют более низкую прочность, чем бездобавочные составы. Видимо, процессы гидратации в этом случае проходят несколько хуже. Это следует из сравнительных результатов, полученных испытанием вышеуказанных составов и материалов, в которых биоцидные добавки являлись добавочными компонентами к тесту нормальной густоты. Однако большее увеличение прочностных свойств как при изгибе, так и при сжатии достигнуто при одновременном добавлении в составы пластификатора и биоцидного препарата с различным В/Ц.

3.4 Выводы по главе 3

1. На основе анализа отечественной и зарубежной литературы показано, что бетоны с улучшенными физико-техническими свойствами возможно получить лишь с изменением топологической структуры бетона, а именно используя реологические и реакционно-активные наполнители, мелкие и крупные заполнители, эффективные суперпластификаторы. Выделены матрицы первого и третьего родов, относящиеся к тонко-, мелко- и крупнозернистым составам.

2. Выполнено теоретическое и экспериментальное обоснование получения бетонов с улучшенными физико-механическими свойствами. Показано, что подбор порошково-активированных бетонов с низким удельным расходом цемента на единицу прочности необходимо осуществлять с использованием следующих основных рецептурных принципов.

- Обязательное использование каменной муки с микрометрическими параметрами частиц как дисперсных наполнителей с $S_{уд}$ 3 000–4000 см²/г, являющихся реологически активными компонентами.

- Применение реакционно-активной пуццоланической добавки (микрокремнезема в количестве от 10 до 20 %), связывающей гидролизную известь в дополнительное количество прочных цементирующих гидросиликатов кальция для получения высокопрочных и свехвысокопрочных бетонов.

- Обязательное использование очень тонкозернистого кварцевого песка фракции 0,16–0,63 мм с модулем крупности менее 1,2, поддерживающего необходимое реологическое и структурное состояние водно-дисперсной смеси и увеличивающего взвешивающую способность дисперсно-тонкозернистой системы, что предотвращает оседание грубозернистого песка и щебня при расслоении бетонной смеси.

- Применение качественных песка-заполнителя и щебня со специально подобранной гранулометрией, обеспечивающих высокую насыпную плотность смеси заполнителей (при этом бетоны нового поколения должны быть с пониженным содержанием песка-заполнителя и щебня, т.е. малощебеночными).

- Очень низкое отношение воды к сумме всех сухих компонентов (водотвердое отношение) в бетонной смеси, не превышающее 0,07–0,08, и чрезвычайно высокая объемная концентрация твердой фазы (не менее 80–85 %).

- Обязательное использование высокоэффективных суперпластификаторов, обеспечивающих диаметр расплыва (из конуса Хагермана) цементных суспензий и суспензий смеси цемента с каменной мукой (в соотношении цемент: каменная мука 1:0,5÷1:1) в пределах 260–350 мм при В/Ц (В/Т) не более 0,18 (0,20).

3. Определены реотехнологические свойства обычных, пластифицированных цементных и цементно-минеральных суспензий, водоредуцирующие эффекты.

4. Приведены математические зависимости расчета среднего расстояния между частицами наполнителя и заполнителя в матрицах разного рода, расчета прочности дисперсно-наполненных композитов, оценки пластифицирующего эффекта суперпластификаторов, оценки долговечности бетонных и железобетонных конструкций через определение глубины разрушения бетона при воздействии химических и биологических агрессивных сред.

5. Показана роль рецептурных факторов – водоцементного отношения, пластификатора, каменной муки, микрокремнезема и кварцевого наполнителя на процессы структурообразования порошково-активированных бетонов.

6. Проведены исследования процессов структурообразования цементных композитов с помощью рентгенофазового и термического анализа, которые выявили влияние биоцидных препаратов на процессы гидратации цемента, формирование фазового состава новообразований. После 28 сут твердения цементных композитов, модифицированных медь- и цинксодержащими биоцидными препаратами, выявлено снижение уровня алита и увеличение содержания портландита, что говорит о большой степени гидратации составов с добавками.

7. Установлена пористость композитов. Сравнение составов, отличающихся между собой по количественному содержанию воды затворения, наличию добавки суперпластификатора и наполнителей, показывает, что повышение В/Ц на 31 % по сравнению с тестом нормальной густоты способствует повышению пористости цементного камня на 15 %, доведение цементного теста до нормальной густоты с В/Ц 0,171 с помощью гиперпластификатора обуславливает снижение его пористости на 25,8 %, введение микрокварца, микрокремнезема и биоцидной добавки также способствует снижению пористости, а включение белой и черной сажи – ее повышению.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ, ДЕФОРМАТИВНОСТЬ И МЕХАНИКУ РАЗРУШЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

В данном разделе проведены исследования сопротивления разрушению (стойкости при воздействии силовых факторов) структур (матриц) композитов, раскрывающие весь комплекс показателей и характеристик прочности, трещиностойкости и деформативности материалов при действии статических и динамических нагрузок. В главе рассмотрено влияние таких технологических факторов, как водоцементное отношение, введение гиперпластификатора «Melflux 1641F», кварцевого песка 2 фракций, тонкодисперсного кварцевого наполнителя в виде микрокварца, микрокремнезема и биоцидной добавки на прочностные свойства, параметры механики разрушения и, с использованием методов лазерной интерферометрии, на характер деформирования образцов цементного камня и цементно-песчаного бетона при нагружении. Составы изученных в разделе 4 цементных композиций приведены в таблицах 3.3–3.6 главы 3.

4.1 Влияние технологических факторов на свойства цементных композитов при статическом нагружении

4.1.1 Влияние водоцементного отношения

Исследовались два вида цементного камня, составы которых отличаются водоцементным отношением: состав № 1 с В/Ц 0,267 и состав № 2 с В/Ц 0,350. Результаты прочностных испытаний, проведенных по методике, описанной в главе 2, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние водоцементного отношения на предел прочности цементного камня

Номер состава	Прочность на сжатие		Прочность при изгибе		Прочность на растяжение при раскалывании	
	R , МПа	%	R_{tb} , МПа	%	R_{bb} , МПа	%
1	56,4	100	8,70	100	3,26	100
2	39,2	70	3,68	42	2,55	78

Как следует из таблицы 4.1, повышение водоцементного отношения привело к снижению прочности на сжатие на 30 %, прочности на растяжение при раскалывании – на 22 %, а прочности при изгибе – на 58 %. Существенное изменение прочности при изгибе по сравнению с другими характеристиками происходит в связи с испытанием образцов с наведенной трещиной, чем и объясняется повышенная чувствительность цементного камня к изменению водоцементного отношения. Равновесные испытания образцов осуществляли по ГОСТ 29167–91 с оценкой влияния водоцементного отношения на энергетические и силовые параметры трещиностойкости. Результаты испытаний приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Влияние водоцементного отношения на параметры трещиностойкости цементного камня

Номер состава	G_F		J_i		K_i	
	Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
1	558,3	12,1	34,2	9,1	1,60	1,4
2	46,3	1,00	3,76	1,00	1,12	1,00

Примечание: G_F – удельные энергозатраты на статическое разрушение образца; J_i – статический джей-интеграл; K_i – статический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном разрыве.

Из результатов испытаний, приведенных в таблице 4.2, следует, что повышение водоцементного отношения обуславливает резкое снижение в первую очередь энергетических параметров механики разрушения – уменьшение в 12,1 раза удельных энергозатрат на статическое разрушение образца G_F и в 9,1 раза – статического джей-интеграла J_i , при этом силовой критерий, оцениваемый величиной статического коэффициента интенсивности напряжений при нормальном разрыве, снизился лишь в 1,4 раза, т.е. на величину, сопоставимую со снижением прочностных показателей (см. таблицу 4.1). Водоцементное отношение оказало влияние также на характер деформирования образца под нагрузкой (рисунок 4.1). При пониженном его показателе наблюдается более крутой восходящий участок на равновесной диаграмме деформирования (см. рисунок 4.1 а), что характеризует более упругое поведение образца и повышенный модуль упругости по сравнению с цементным камнем при пониженном В/Ц (см. рисунок 4.1 б); но при этом наблюдается и

более продолжительная ниспадающая ветвь до полного разрушения (разделения на две половинки) образца-балочки.

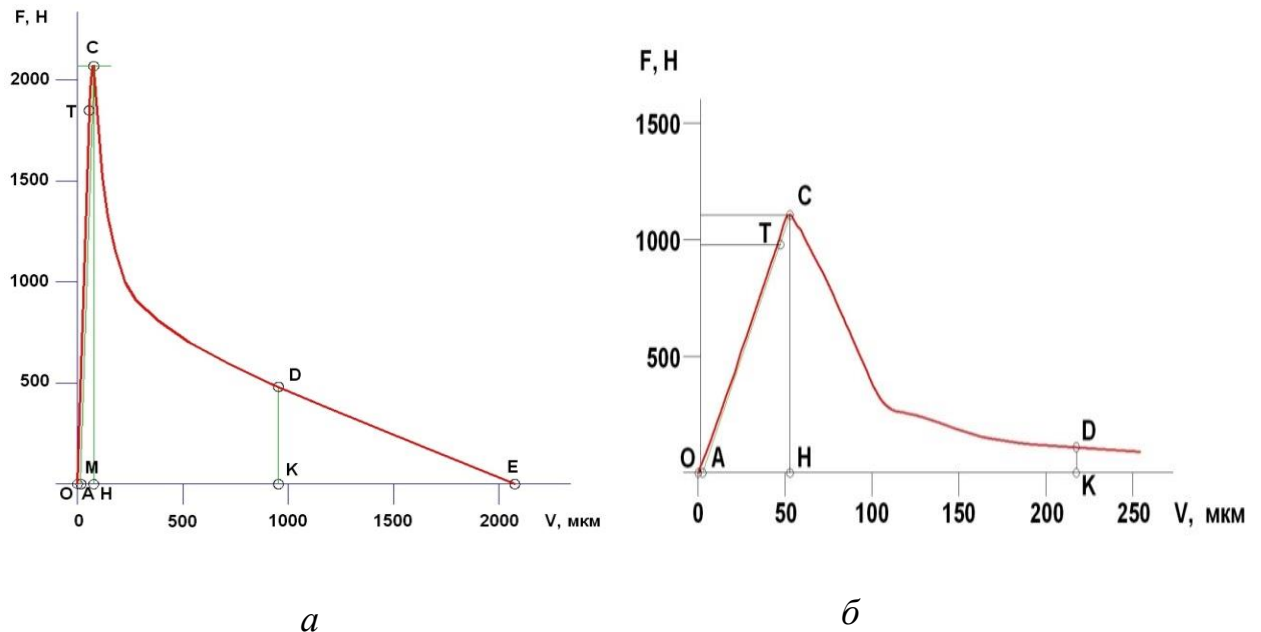


Рисунок 4.1 – Влияние водоцементного отношения на полную равновесную диаграмму деформирования цементного камня:
a – состав № 1; *б* – состав № 2

Влияние водоцементного отношения на характер процессов разрушения цементных образцов изучали методами лазерной интерферометрии (см. пункт 2.2). Интерферограммы и 3D-графики нормальных к поверхности исследуемого образца перемещений для цементного камня составов № 1 и № 2 показаны на рисунках 4.2 и 4.3.

Установлено, что в образце № 1 уже при уровне напряжений, составляющих 0,22 от разрушающей нагрузки $\sigma_{\text{разр.}}$, наблюдается зарождение очагов трещины (зоны 1 и 2 на рисунке 4.2 *a* и гофрированные участки на рисунке 4.2 *б*).

В нижней части интерферограммы наблюдается U-образная аномалия интерференционных полос, которая свидетельствует о локальной податливости этой зоны, возникающей вследствие внутренней неоднородности структуры образца. При этом в зоне 1 видно торможение трещины на микровключении. Это проявляется в виде дугообразного искажения интерференционной полосы у ее вершины (рисунок 4.2 *в*).

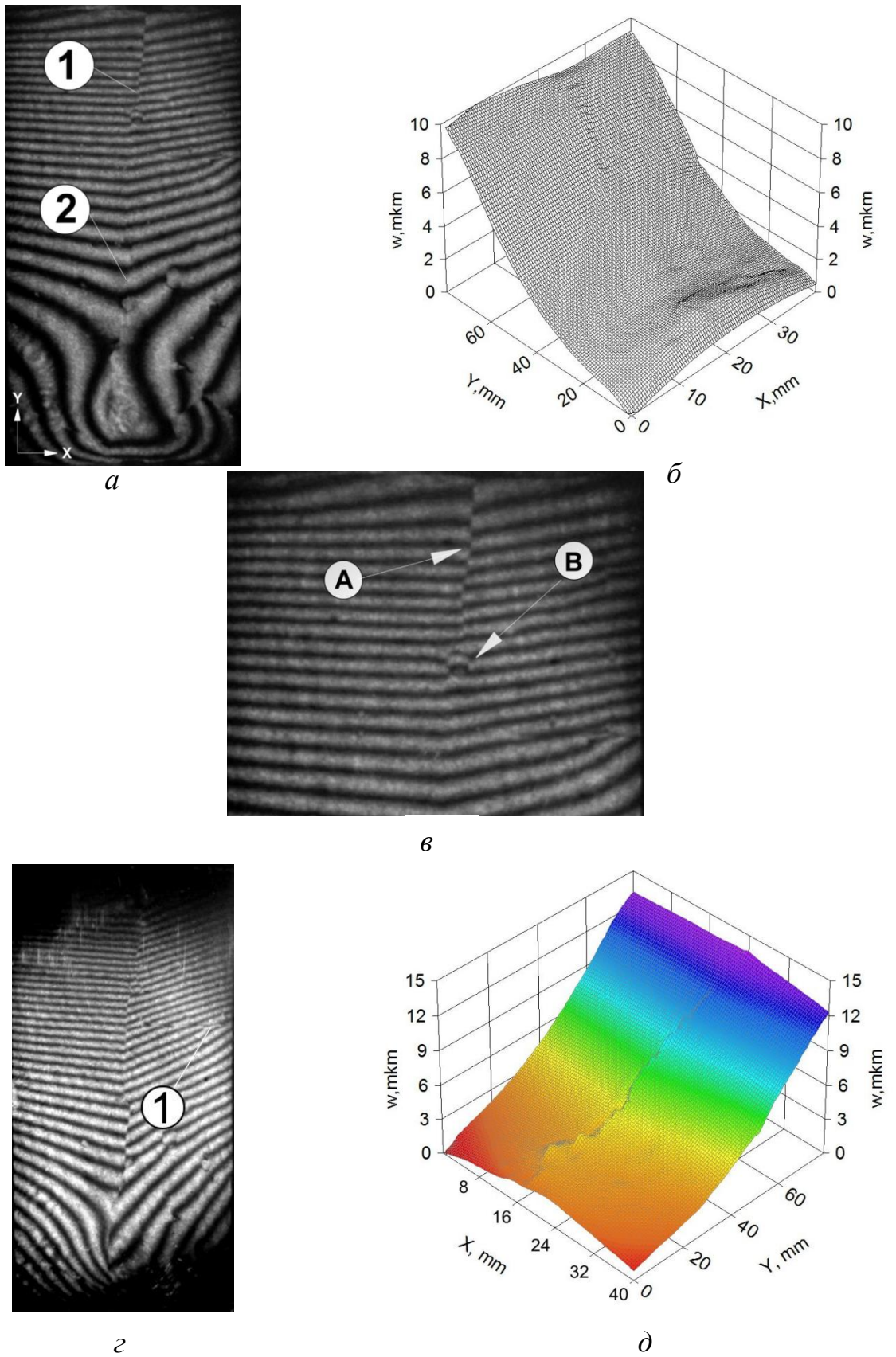
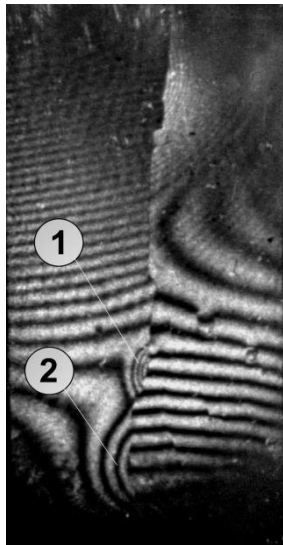
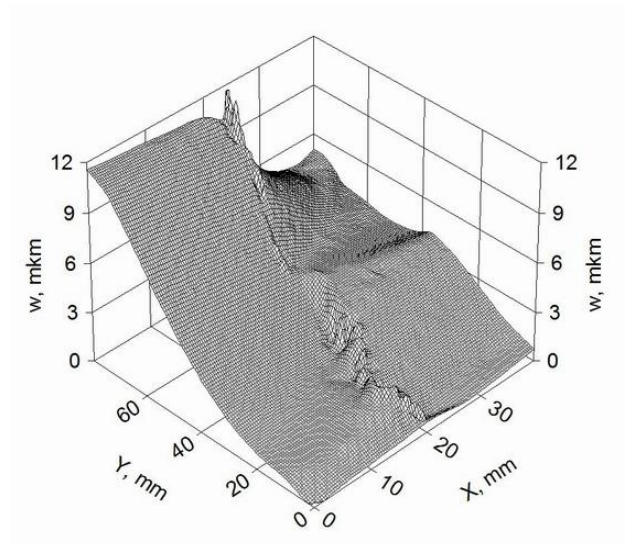


Рисунок 4.2 – Интерферограммы (*a*, *в*, *г*, *e*), 3D-графики (*б*, *д*, *ж*) деформаций поверхности и фотография (*з*) образца состава № 1 (тестирующий перепад напряжений $\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)



e



ж



з

Рисунок 4.2 – Окончание

При уровне напряжений $0,27 \sigma_{\text{разр.}}$ магистральная трещина пересекает весь образец. Визуально на образце, установленном в прессе, она не наблюдается, но отчетливо видна на интерферограмме (рисунки 4.2 з, д). Горизонтальные трещины в образце отсутствуют, и только незначительная аномалия в зоне 1 (рисунок 4.2 з) свидетельствует о зарождении такого дефекта.

С ростом уровня напряжений до $0,69 \sigma_{\text{разр.}}$ образец фактически уже состоит из двух частей, объединяемых только геометрическим замыканием блоков: дугообразные интерференционные полосы, примыкающие в нижней части к магистральной трещине (зоны 1 и 2 на рисунках 4.2 е, ж), указывают

на места предстоящего выкрашивания при локальном разрушении образца. Как видно на рисунке 4.2 з, для образца характерно разрушение по магистральной трещине, пересекающей его по направлению приложенной нагрузки, без предварительной фрагментации на отдельные части.

При повышенном водосодержании уже при малом уровне напряжений, составляющем $0,08 \sigma_{\text{разр.}}$, отчетливо видно, что визуально однородный и монолитный образец состоит из отдельных блоков, связанных геометрическими замками по поверхностям сложной кривизны (рисунки 4.3 а, б). Незначительное увеличение уровня напряжений – до $0,12 \sigma_{\text{разр.}}$ приводит к тому, что блочная структура охватывает всю поверхность образца (рисунки 4.3 в, г). При напряжениях $0,24 \sigma_{\text{разр.}}$ интенсифицируются процессы микроразрушений отдельных блоков в верхней части образца, что на интерферограмме воспроизводится как темная зона (рисунок 4.3 д).

Рост сжимающих напряжений до $0,4 \sigma_{\text{разр.}}$ привел к объединению блоков в цельные структуры (рисунок 4.3 е). При этом некоторые горизонтальные трещины закрываются под действием сжимающей нагрузки и становятся интерференционно-неразличимыми (правая часть образца на рисунке 4.3 е), а вертикальные, напротив, расширяются и формируют вертикальную магистральную трещину в центре образца. Незакрывшиеся горизонтальные трещины слева от вертикальной магистральной трещины не влияют на перемещение правого блока как целого. Это может свидетельствовать об их незначительной глубине либо хорошем механическом сцеплении частей образца при действии сил сжатия. Локальный всплеск перемещений в правом нижнем углу интерферограммы вызван несплошностью структуры в этой зоне. Выдержка образца при том же уровне напряжений ($0,4 \sigma_{\text{разр.}}$) приводит к тому, что локальная аномалия, существовавшая в правом нижнем углу образца с самого момента нагружения, схлопывается (рисунок 4.3 ж). Исследуемая поверхность с вертикальной трещиной отчетливо делится на два массива. Горизонтальные трещины блоков проявляются, но их вклад в картину деформации незначителен. В центре образца присутствует фрагмент (зона 1 на рисунке 4.3 ж), выклинивающийся из общего массива (рисунок 4.3 з).

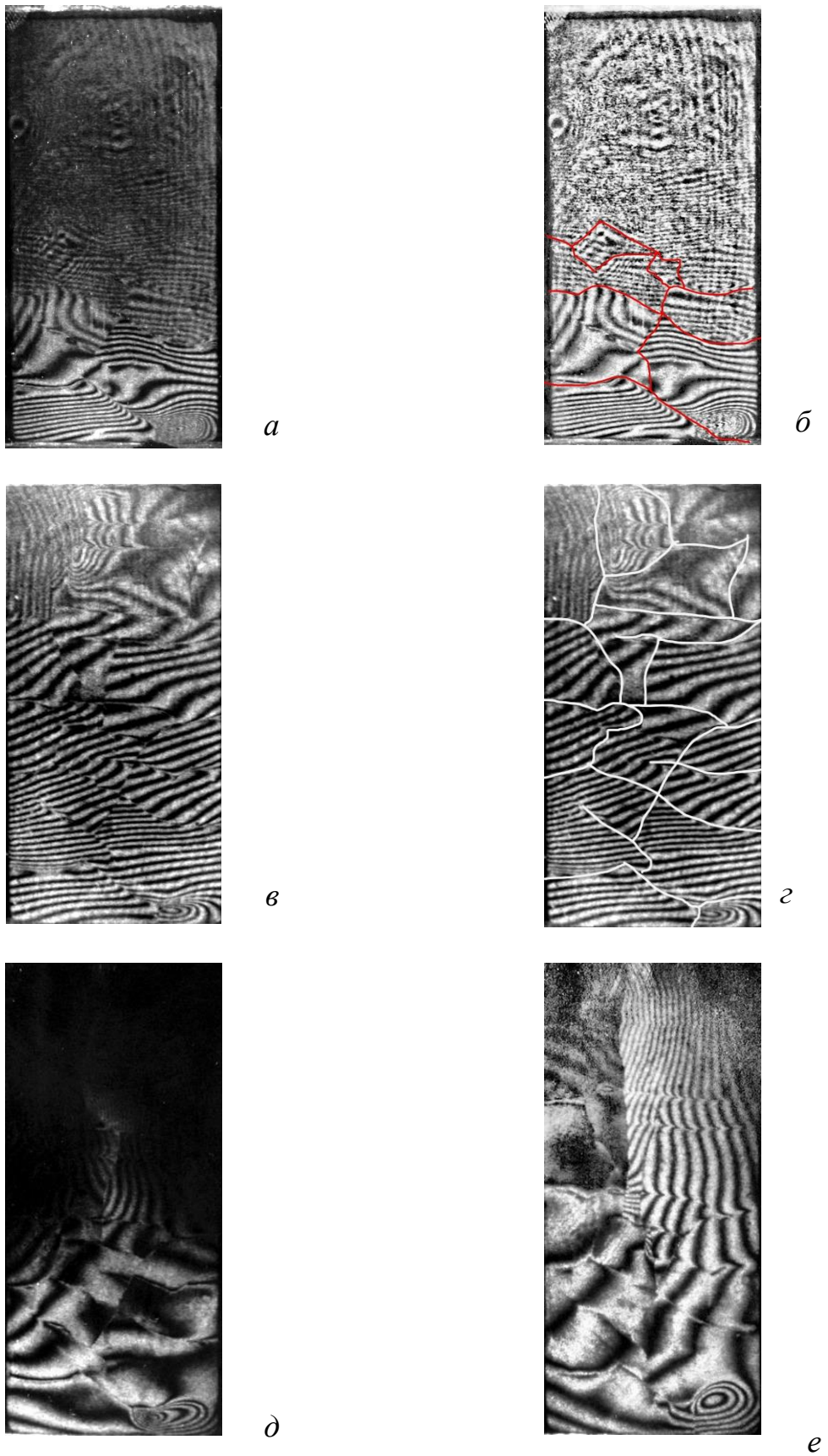
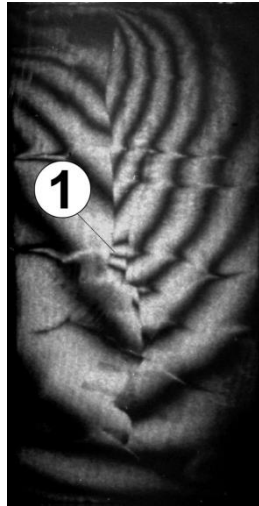
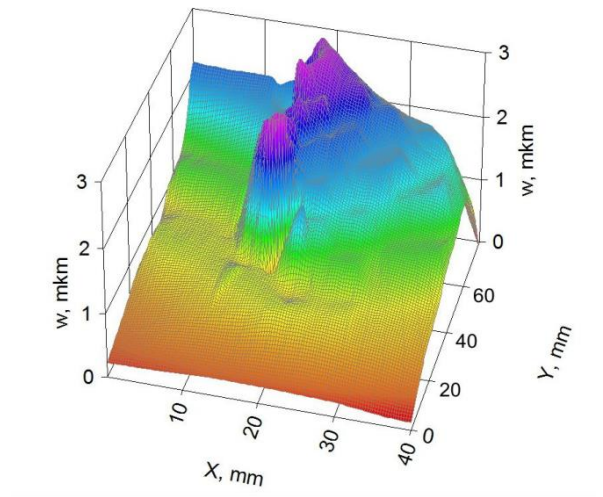


Рисунок 4.3 – Интерферограммы (*а–ж, и–л*), 3D-график (*з*) деформаций поверхности и фотография (*м*) образца состава № 2 (тестирующий перепад напряжений $\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)



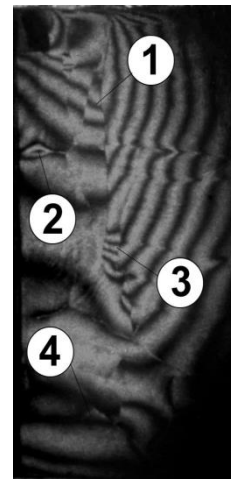
Ж



З



И



К



Л



М

Рисунок 4.3 – Окончание

При уровне напряжений $0,56 \sigma_{\text{разр.}}$ правая часть образца представляет собой единый массив, а левая часть делится на блоки (рисунок 4.3 и). Характер деформирования остается таким же, как и на 3D-графике предыдущей интерферограммы (рисунок 4.3 з). С ростом напряжений до $0,72 \sigma_{\text{разр.}}$ между массивами появляются блоки выкрашивания (зоны 1–4 на рисунке 4.3 к), являющиеся предвестниками последующего срыва механических замков, объединяющих отдельные блоки образца. При последующем увеличении нагрузки до $0,92 \sigma_{\text{разр.}}$ происходит потеря связей между блоками, которые фрагментируются, выклиниваются из общей структуры, проявляясь как участки с высокой частотой полос или как темные пятна на интерферограмме (рисунок 4.3 л). В итоге это приводит к исчерпанию несущей способности образца, разрушение которого сопровождается более значительным фрагментированием вследствие описанных выше процессов (рисунок 4.3 м), чем при более низком водоцементном отношении (образец № 1, см. рисунок 4.2 з), хотя в обоих случаях процессы разрушения образцов сопровождаются образованием магистральных трещин.

4.1.2 Влияние гиперпластификатора

На очередном этапе проводилась оценка влияния гиперпластификатора «Melflux 1641F» (расход 0,009 от массы цемента) на физико-механические свойства цементного камня из самоуплотняющейся цементной суспензии при пониженном водоцементном отношении – 0,171 (состав № 3). Сравнительные результаты прочностных испытаний цементного камня приведены в таблице 4.3, из которой следует, что применение гиперпластификатора привело к значительному уменьшению водоцементного отношения – в 1,56 раза по сравнению с составом № 1 и в 2,04 раза по сравнению с составом № 2, а также соответствующему повышению прочностных свойств: на сжатие – в 1,20 и в 1,72 раза и на растяжение при раскалывании – в 1,66 и в 2,13 раза. Более значительное изменение наблюдается для прочности на изгиб, которая по сравнению с составом № 2 увеличивается в 2,91 раза, что коррелирует с ранее установленным влиянием водоцементного отношения (см. п. 4.1.1).

Таблица 4.3 – Влияние гиперпластификатора «Melflux 1641F» на прочность цементного камня

Номер состава	Предел прочности					
	на сжатие		при изгибе		на растяжение при раскалывании	
	R , МПа	отн. ед.	R_{tb} , МПа	отн. ед.	R_{bb} , МПа	отн. ед.
1	56,4	1,00	8,70	100	3,26	100
2	39,2	0,70	3,68	42	2,55	78
3	67,5	$\frac{1,20}{1,72}$	10,71	$\frac{1,23}{2,91}$	5,42	$\frac{1,66}{2,13}$

Примечание: над чертой – показатели относительно состава № 1, под чертой – состава № 2.

В таблице 4.4 приведены данные сравнительных испытаний по определению параметров трещиностойкости цементного камня.

Таблица 4.4 – Влияние гиперпластификатора «Melflux 1641F» на параметры трещиностойкости цементного камня

Номер состава	G_F		J_i		K_i	
	Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
1	558,3	1,00	34,2	1,00	1,60	1,00
2	46,3	12,1	3,76	9,1	1,12	1,43
3	150,6	$\frac{3,71}{0,31}$	42,19	$\frac{0,81}{0,09}$	1,15	$\frac{1,39}{0,97}$

Как следует из таблицы 4.4, вызванное применением гиперпластификатора резкое уменьшение водоцементного отношения привело к снижению в 3,71 раза удельных энергозатрат на статическое разрушение образца по сравнению с образцом № 1 и к их росту в 3,25 раза по сравнению с образцом № 2 с высоким водосодержанием. При этом наблюдается рост статического джейн-интеграла J_i , характеризующего нелинейность процессов деформирования материала у вершины трещины, – незначительное (на 23 %) по сравнению с образцом на цементном тесте нормальной плотности (состав № 1) и существенное (в 11,22 раза) – при высоком водоцементном отношении (состав № 2). Силовой критерий, оцениваемый величиной статического коэффициента интенсивности напряжений при нормальном разрыве K_i , по аналогии с критерием G_F , имеет максимальное значение на цементе нормальной плотности, т.е. как повышение, так и понижение В/Ц приводят к снижению важнейших пара-

метров трещиностойкости материала. При этом характер деформирования образца состава № 3 под нагрузкой ближе к цементному камню состава № 1 (см. рисунок 4.1 б) с расходом воды, соответствующим нормальной густоте цементного теста, однако с более короткой (в 10 раз) ниспадающей ветвью, что говорит о хрупком характере разрушения образца (рисунок 4.4).

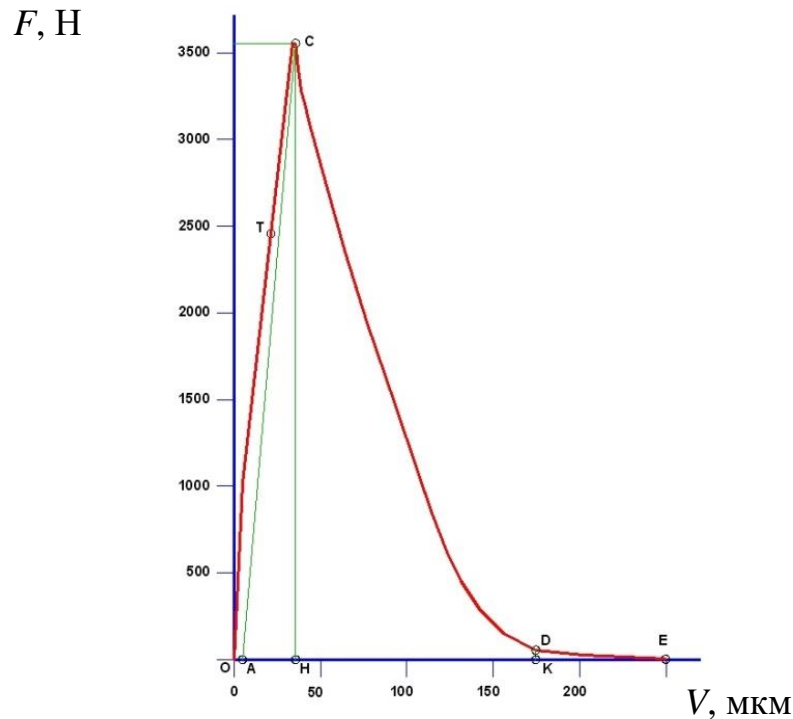
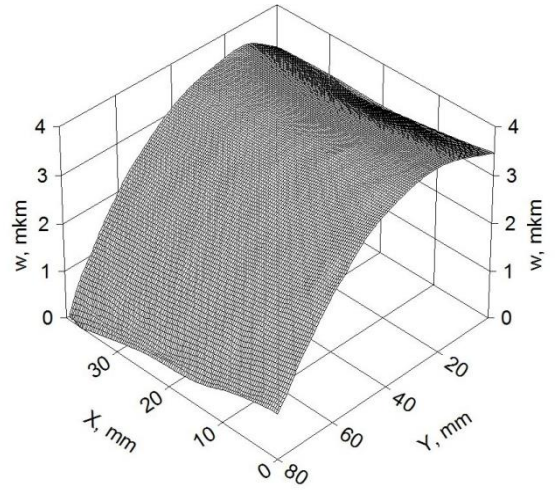
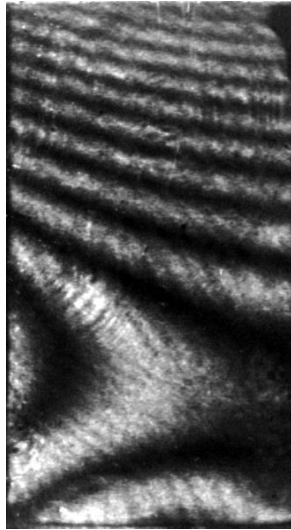


Рисунок 4.4 – Полная равновесная диаграмма деформирования цементного камня (состав № 3)

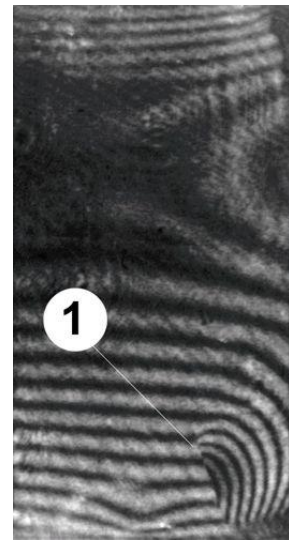
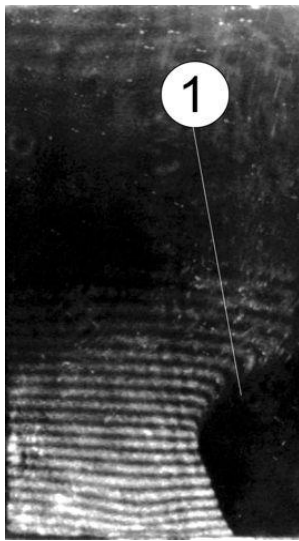
Как и ранее, влияние водоцементного отношения на характер процессов разрушения цементных образцов изучали методами лазерной интерферометрии (см. п. 2.2). Интерферограммы и 3D-графики нормальных к поверхности исследуемого образца перемещений для цементного камня состава № 3 показаны на рисунке 4.5.

При начальном уровне напряжений, составляющем $0,09 \sigma_{\text{разр.}}$, деформация образца соответствует формоизменению изотропного тела при действии сжимающей нагрузки. Аномальные деформации, трещины и зоны высокоградиентных деформаций отсутствуют (см. рисунки 4.5 а, б).



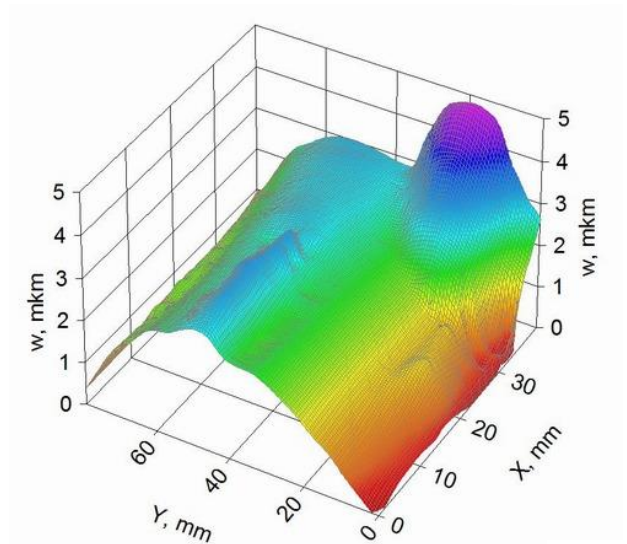
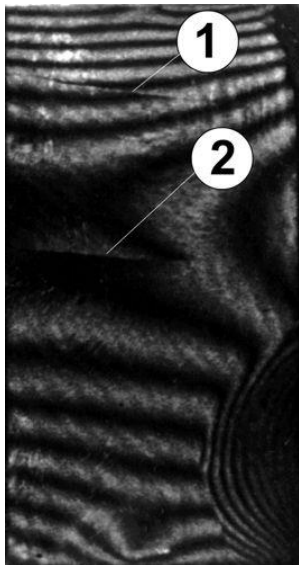
a

б



в

г



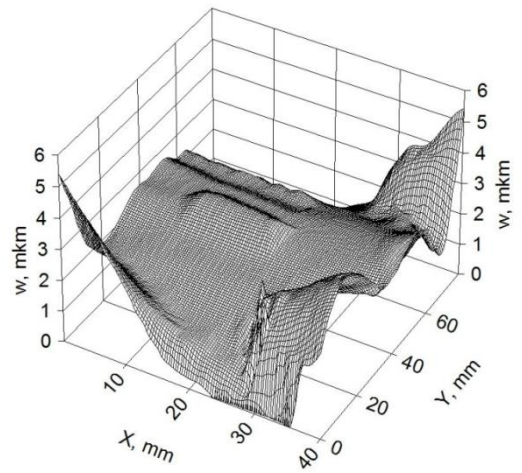
д

е

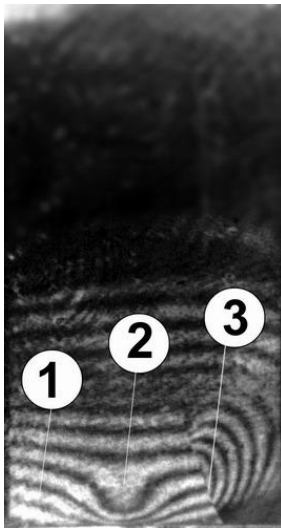
Рисунок 4.5 – Интерферограммы (а, в–д, ж, и, л), 3D-графики (б, е, з, к) деформации поверхности и фотография (м) образца состава № 1 (тестирующий перепад напряжений $\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)



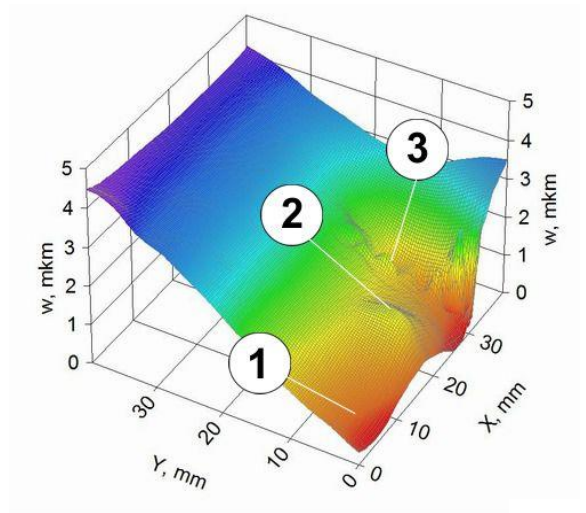
Ж



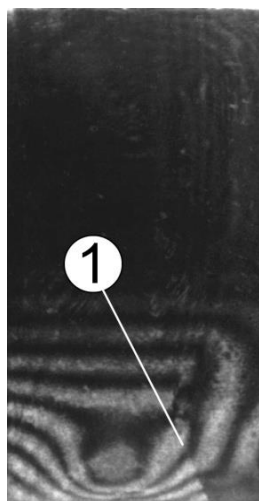
З



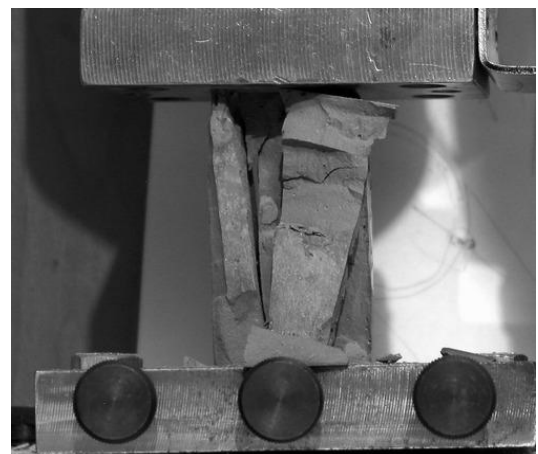
И



К



Л



М

Рисунок 4.5 – Окончание

При уровне напряжений $0,39 \sigma_{\text{разр.}}$ происходит отделение части образца в зоне контакта с нижней замыкающей плитой. На интерферограмме это место выделяется как темная зона (зона 1 на рисунке 4.5 в) с резко обрывающимися интерференционными полосами по краю участка. В процессе регистрации интерферограммы скорость движения в этой зоне была такова, что запись интерференционной структуры стала невозможной – практически по всей поверхности образца наблюдается темное пятно без интерференционных полос, при этом нижняя часть образца равномерно изгибается (см. рисунок 4.5 в).

При уровне напряжений $0,48 \sigma_{\text{разр.}}$ в правом нижнем углу образца наблюдается трещина (зона 1 на рисунке 4.5 з), образовавшаяся на предыдущих стадиях нагружения. С ростом уровня напряжений до $0,64 \sigma_{\text{разр.}}$ в центральной и верхней части образца (зоны 1 и 2 на рисунке 4.5 д) формируются поперечные трещины; локальная аномалия в правой нижней части образца возрастает и формирует куполообразный прогиб (см. рисунок 4.5 е).

При уровне напряжений $0,79 \sigma_{\text{разр.}}$ характер глобального поля перемещений не меняется (см. рисунок 4.5 ж). Поперечные трещины сохраняют размер и место своего расположения. Рост локального максимума перемещений в правом нижнем углу тормозится, но возникают два новых локальных максимума в правом верхнем и левом нижнем углу (рисунок 4.5 з), что объясняется перераспределением сжимающей нагрузки по диагонали образца, приводящим к частичной разгрузке правого нижнего угла образца.

При уровне напряжений $0,85 \sigma_{\text{разр.}}$ верхняя часть образца интенсивно перемещается, о чем свидетельствует потеря изображения в верхней части интерферограммы (см. рисунок 4.5 и). Это сопровождается разгрузкой правого нижнего угла образца, в то время как в левом нижнем углу исчезает локальный угловой изгиб (зона 1 на рисунке 4.5 к), и появлением в центре образца незначительной локальной деформации (зона 2 на рисунке 4.5 к); при этом трещина в зоне 3 практически не изменяет своего первоначального размера.

При уровне напряжений $0,94 \sigma_{\text{разр.}}$ снижение градиентов перемещений в нижней части образца, в которой разрыв интерференционных полос в правом нижнем углу образца (зона 1 на рисунке 4.5 л) свидетельствует о наличии вертикально ориентированной трещины, сопровождается интенсивным движением верхней части образца, что подтверждается отсутствием интерференционных полос в этой зоне.

С увеличением нагрузки на следующем этапе нагружения происходит разрушение образца его фрагментацией множественными вертикальными трещинами (см. рисунок 4.5 м). Отсутствие информации об их формировании на представленных на рисунке 4.5 интерферограммах, а также высокий уровень напряжений ($0,79 \sigma_{\text{разр.}}$, см. рисунок 4.5 ж), при которых не закрываются поперечные трещины, свидетельствуют о том, что вследствие, по-видимому, нарушения центровки образца его активная деструкция происходила на противоположной по отношению к наблюдаемой стороне. Это свидетельствует о необходимости получения более полной и достоверной информации о процессах разрушения, что может быть достигнуто совершенствованием методики измерений и регистрации интерферограмм как минимум с двух противоположных сторон образца.

Можно отметить, что применение гиперпластификатора, вероятно, не изменило характер разрушения, отмеченный для образцов № 1 и № 2, через образование блочных структур, предшествующих развитию продольных трещин блоков в магистральную (магистральные) продольную трещину. Об этом можно судить по образованию продольных и поперечных трещин на этапах нагружения. Однако прямого образования блоков не удалось зафиксировать, что связано, как отмечалось, с нарушением центровки образца и фиксации процессов разрушения на менее нагруженной грани.

4.1.3 Влияние кварцевого песка и тонкодисперсных наполнителей

Влияние тонкодисперсного кварца – микрокварца (состав № 4) или смеси микрокварца с микрокремнеземом (состав № 5) на свойства песчаного

бетона изучали сравнением с контрольным составом № 6, не содержащим тонкодисперсный кварц. Во всех исследуемых составах, помимо цемента и воды, применялся гиперпластификатор марки «Melflux 1641F» и двухфракционный кварцевый песок. Для обеспечения равноподвижности цементно-песчаного раствора водоцементное отношение контрольного состава было на 14 % ниже, чем у состава № 4 на микрокварце, и выше на 9,5 %, чем у состава № 5 на смеси микрокварца и микрокремнезема. Последнее объясняется пластифицирующим эффектом микрокварца.

Результаты прочностных испытаний образцов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Влияние тонкодисперсного кварца на прочность образцов песчаного бетона

Номер состава	ρ , кг/м ³	Предел прочности					
		на сжатие		при изгибе		на растяжение при раскалывании	
		R , МПа	отн. ед.	R_{tb} , МПа	отн. ед.	R_{bb} , МПа	отн. ед.
4	2 300	103	2,06	9,84	1,63	4,33	1,62
5	2 270	110,5	2,25	11,87	1,97	6,83	2,55
6	2 100	50	1,00	6,02	1,00	2,68	1,00

Из таблицы 4.5 следует, что применение тонкодисперсного кварца в составах песчаного бетона приводит к повышению прочностных показателей от 1,62 до 2,55 раза, что объясняется ростом плотности упаковки кварцевого заполнителя и находит подтверждение в увеличении плотности таких образцов на 9,5 %. В то же время уменьшение плотности на 1,3 % состава № 5 по отношению к составу № 4 не только не снизило прочностные показатели, но и привело к их росту: прочности на сжатие – на 9,1 %, прочности при изгибе – на 20,6 %, а прочности на растяжение при раскалывании – даже на 57,7 %. Это объясняется применением кварцевого наполнителя – микрокремнезема с более активной поверхностью, чем у микрокварца, что, как известно, влияет на повышение R_{tb} и особенно R_{bb} .

В таблице 4.6 приведены данные сравнительных испытаний по определению параметров трещиностойкости цементного камня. Как следует из их результатов, применение тонкодисперсного кварца существенно – от 1,3 до

5,8 раза повышает параметры трещиностойкости песчаного бетона, особенно статический джей-интеграл J_i , характеризующий энергию вязкого (пластического) разрушения материала у вершины трещины, возрастающую вследствие повышения сцепления цементного камня с активной поверхностью микрокремнезема.

Таблица 4.6 – Влияние тонкодисперсного кварца на параметры трещиностойкости песчаного бетона

Номер состава	В/Ц	G_F		J_i		K_i	
		Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
4	0,6	127,0	2,1	25,8	3,3	0,63	1,3
5	0,475	149,4	2,5	45,5	5,8	1,27	2,6
6	0,525	60,1	1,00	7,9	1,00	0,49	1,00

С другой стороны, эффект введения тонкодисперсного кварца мог бы оказаться еще более выражен, если бы не различное водоцементное отношение составов (см. таблицу 4.5), притом, что, как было установлено выше, влияние водоцементного фактора на параметры трещиностойкости не только существенно, но может быть и неоднозначным – как снижение, так и повышение В/Ц относительно некоторого рационального его значения приводит к снижению трещиностойкости цементного камня (см. таблицу 4.4).

Введение тонкодисперсного кварца в виде микрокварца (молотого песка) и микрокремнезема (аморфная форма с удельной поверхностью 50 000 см²/г) оказало существенное влияние на прочность песчаного бетона при изгибе (таблица 4.7): добавка микрокварца (состав № 4) привела к увеличению прочности в 1,7 раза, а совместно микрокварца и микрокремнезема (состав № 5) – в 2 раза. Использование тонкодисперсного кварца повлияло и на характер деформирования образцов – повысилась их упругость от 1,3 до 1,7 раза, но при этом на 20 % снизилась величина предельных деформаций, т.е. образцы песчаного бетона становятся более упругими и менее деформативными, что согласуется с общими представлениями о повышении хрупкости цементных образцов с повышением их прочности.

Таблица 4.7 – Влияние тонкодисперсного кварца на параметры диаграммы « $\sigma - \varepsilon$ » образцов песчаного бетона

Номер состава	Разрушающая нагрузка		Параметры упругости		Предельная растяжимость	
	P , Н	отн. ед.	U , Н/мкм	отн. ед.	l , мкм	отн. ед.
4	2 944	1,7	58	1,3	200	0,8
5	3 507	2,0	75	1,7	200	0,8
6	1 716	1,0	43	1,0	250	1,0

Примечания. 1. Параметр U , характеризующий упругость песчаного бетона при изгибе, вычисляется как отношение нагрузки к вызванной ею деформации образца на прямолинейном участке восходящей ветви на кривой « $\sigma - \varepsilon$ ». 2. Предельная растяжимость l соответствует деформациям в точке D (в ней $dP/dl \rightarrow \text{const}$) на ниспадающей ветви кривой « $\sigma - \varepsilon$ ».

Влияние тонкодисперсного кварца (состав № 4), сочетания микрокварца с микрокремнеземом (состав № 5) на характер деформирования песчаного бетона в сравнении с характером деформирования контрольного состава № 6 изучали методами лазерной интерферометрии (рисунок 4.6).

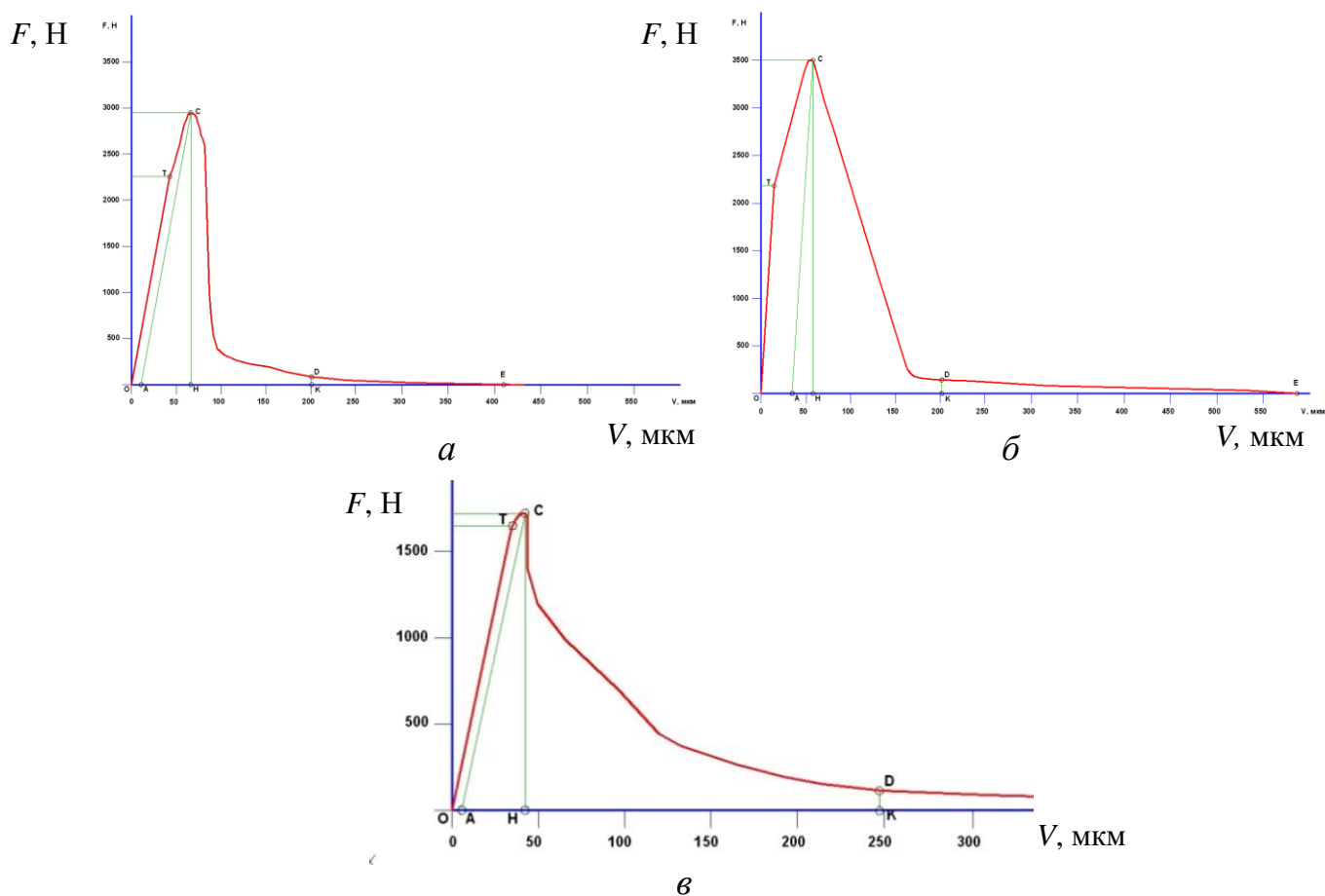


Рисунок 4.6 – Полные равновесные диаграммы деформирования песчаного бетона составов: а – № 4; б – № 5; в – № 6

В бетоне без кварцевого микронаполнителя (состав № 6) при уровне напряжений $0,27 \sigma_{\text{разр.}}$ наблюдается деформирование образца как изотропного тела с незначительными аномалиями деформаций в зоне его контакта с нагружающими плитами пресса (рисунок 4.7 а). С ростом нагрузки до $0,59 \sigma_{\text{разр.}}$ образуется зона повышенных пластических деформаций, идентифицируемых как визуально не наблюдаемая трещина (поз. 1 на рисунке 4.7 б), и появляется незначительная аномалия в зоне локального деформирования образца (зона 2 на рисунке 4.7 б), которая с ростом напряжений до $0,72 \sigma_{\text{разр.}}$ развивается с образованием новых аномальных зон (поз. 1–4 на рисунке 4.7 в, г). При уровне напряжений $0,82 \sigma_{\text{разр.}}$ вертикальная зона пластических деформаций (поз. 1 на рисунке 4.7 д) практически полностью пересекает исследуемую поверхность образца, разделяя его на два блока, но тормозится структурным элементом материала (поз. 4 на рисунке 4.7 д). В левой нижней части образца (поз. 2) развивается зона высокоградиентной деформации, параллельная трещине 1, разделяющая образец на два субблока. Наблюдавшаяся ранее аномалия формирует локальную трещину в зоне 3. Сформированные блоки ведут себя как отдельные упругие элементы с существенно различными деформационными полями (рисунок 4.7 г, е). При уровне напряжений $0,95 \sigma_{\text{разр.}}$ магистральная трещина развивается по всей длине образца (поз. 1 на рисунке 4.7 ж).

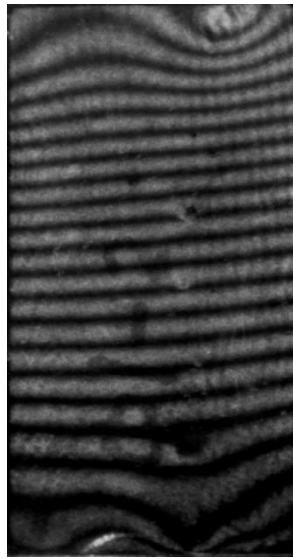
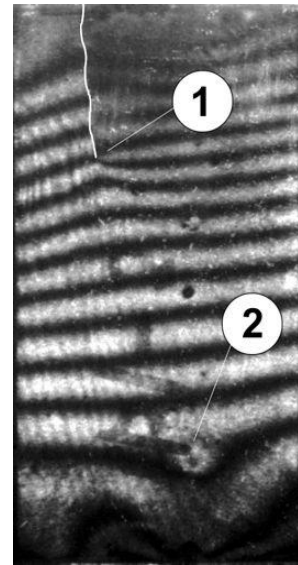
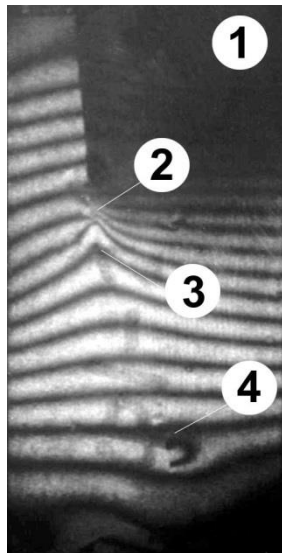
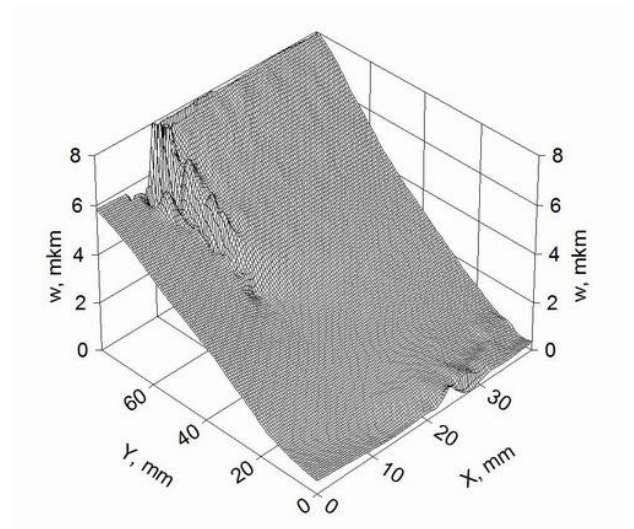
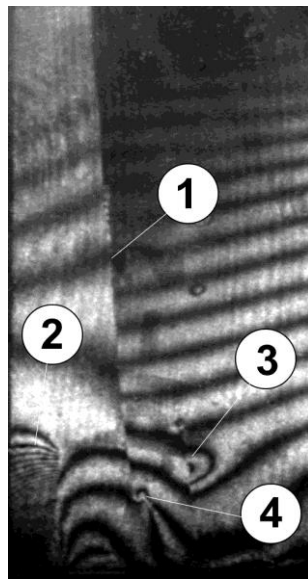
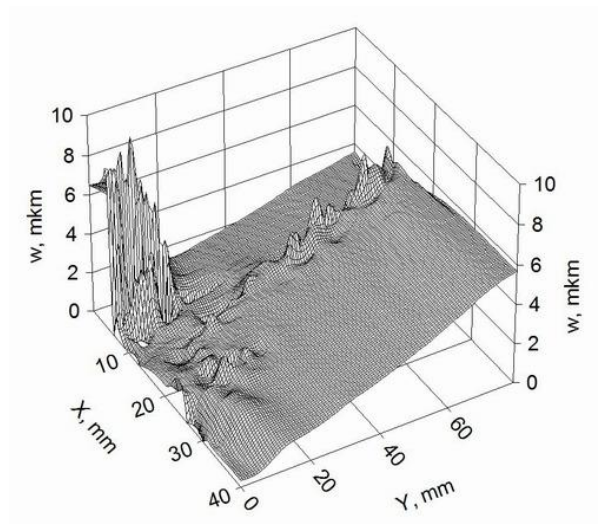
*a**б**в**г*

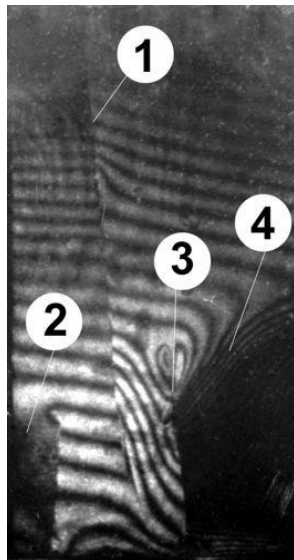
Рисунок 4.7 – Интерферограммы (*a–в, д, ж*), 3D-графики (*г, е*) деформаций поверхности и фотография (*з*) образца состава № 6 ($\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)



д



е



ж



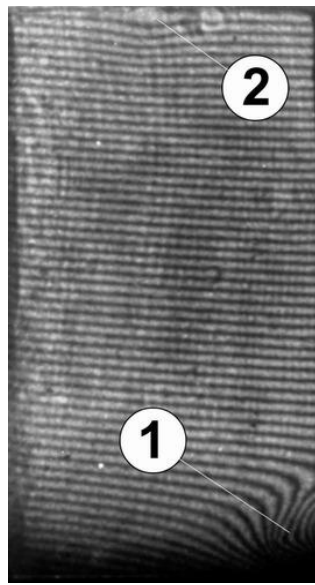
з

Рисунок 4.7 – Окончание

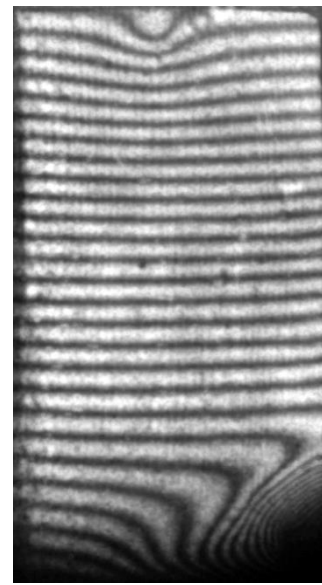
Фрагмент в левом нижнем углу образца (поз. 2 на рисунке 4.7 *ж*) претерпевает непрерывное перемещение. Аномальная зона 3 порождает третью вертикальную трещину, обеспечивающую свободу перемещения вновь сформированному блоку 4. Наблюдается деструкция образца, при которой крупные блоки удерживаются геометрическим замыканием на границе их поверхностей перед его физическим расчленением на фрагменты магистральной трещиной (рисунок 4.7 *з*).

В образцах состава № 4 с микрокварцем при уровне напряжений $0,15 \sigma_{\text{разр}}$ наблюдаются локальные микроразрушения в зоне контакта нагружающих плит с образцом (поз. 1 и 2 на рисунке 4.8 *а*), связанные с неровно-

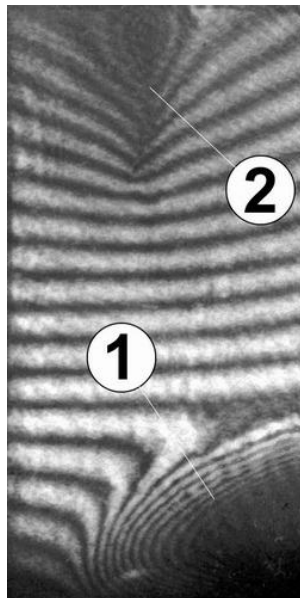
стями торцевых поверхностей образцов и их обмятием с ростом нагрузки (рисунок 4.8 б), которые развиваются с ростом нагрузки и проявляются при уровне напряжений $\approx 0,5 \sigma_{\text{разр.}}$ (поз. 1 и 2 на рисунках 4.8 в, г), приводя к началу формирования магистральной трещины, направленной вдоль сжимающей нагрузки и вначале визуально не выявляемой даже при уровне напряжений $0,91 \sigma_{\text{разр.}}$ (рисунок 4.8 д), а затем отчетливо наблюдаемой на интерферограмме при уровне напряжений $\approx \sigma_{\text{разр.}}$.



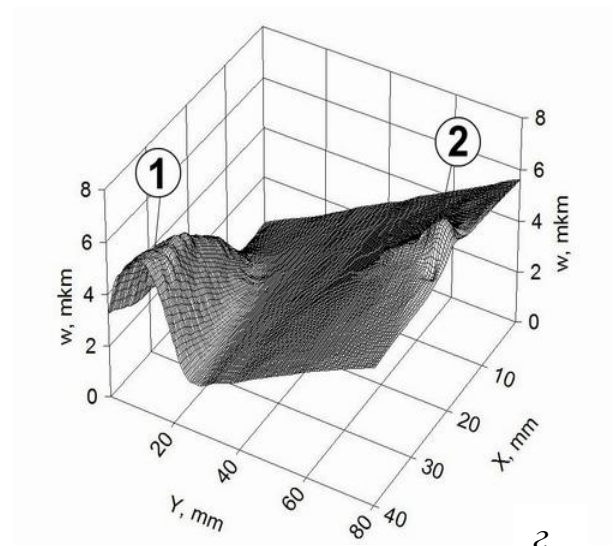
а



б



в



г

Рисунок 4.8 – Интерферограммы (а–в, д, е) и 3D-график (г) деформаций поверхности образца состава № 4 ($\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)

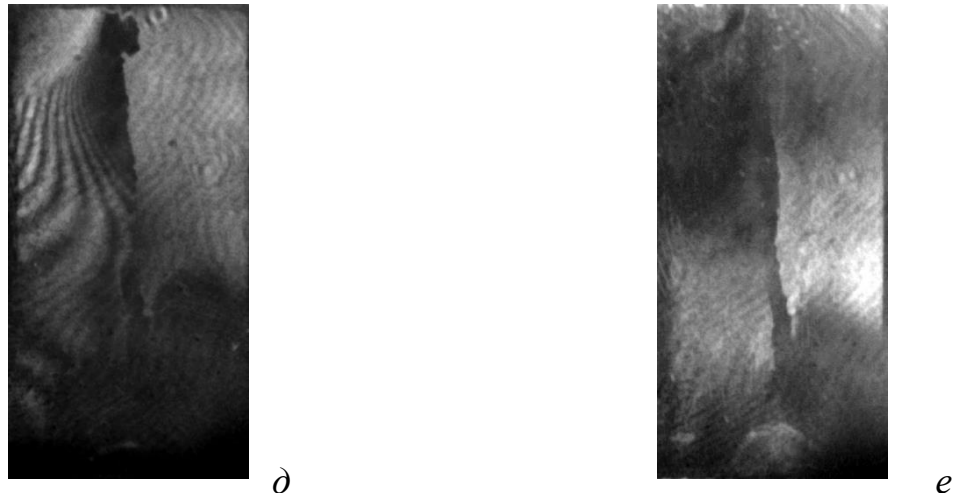


Рисунок 4.8 – Окончание

Для образца состава № 5 с микрокварцем и микрокремнеземом с увеличением нагрузки от уровня напряжений $0,13 \sigma_{\text{разр.}}$ до $0,26 \sigma_{\text{разр.}}$ поле перемещений по всей поверхности образца остается равномерным, без локальных аномалий (рисунки 4.9 а, б).

При уровне напряжений $0,47 \sigma_{\text{разр.}}$ локальная кольцевая структура интерференционных полос в верхнем левом углу образца свидетельствует о смещении усилий контакта в эту зону, что объясняется продолжающейся опрессовкой контактирующих с плитой пресса поверхностей образца (рисунок 4.9 в). Для большей части образца наблюдается равномерная деформация без признаков появления аномальных пластических деформаций (рисунок 4.9 г). Приращение напряжений на 38 % – с уровня $0,47$ до $0,65 \sigma_{\text{разр.}}$ вызвало деформацию центральной части образца, что объясняется проявлением «эффекта обоймы» – его стесненными деформациями в зоне контакта с плитами пресса (рисунок 4.9 д).

При таком уровне напряжений зон аномальных пластических деформаций по-прежнему не наблюдается (рисунок 4.9 е), в отличие от состава № 4, у которого при уровне напряжений $\approx 0,5 \sigma_{\text{разр.}}$ наблюдалось начало формирования магистральной трещины (см. поз. 1 и 2 на рисунках 4.8 в, г) или состава № 6, у которого при уровне напряжений $0,59 \sigma_{\text{разр.}}$ появились зона повышенных пластических деформаций, идентифицируемых как визуально не наблюдаемая трещина (поз. 1 на рисунке 4.7 б) и зона локального деформирования образца (поз. 2 на рисунке 4.7 б).

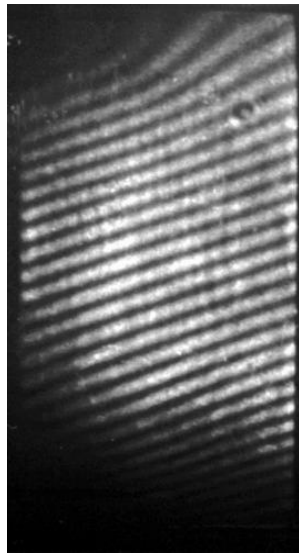
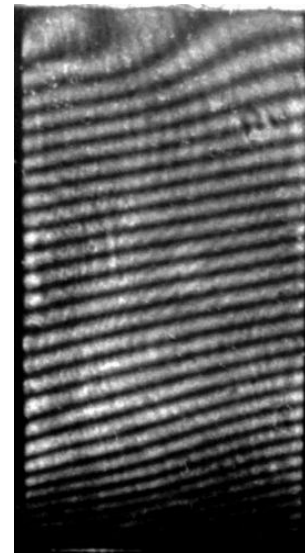
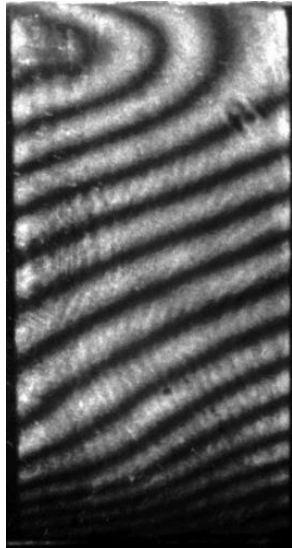
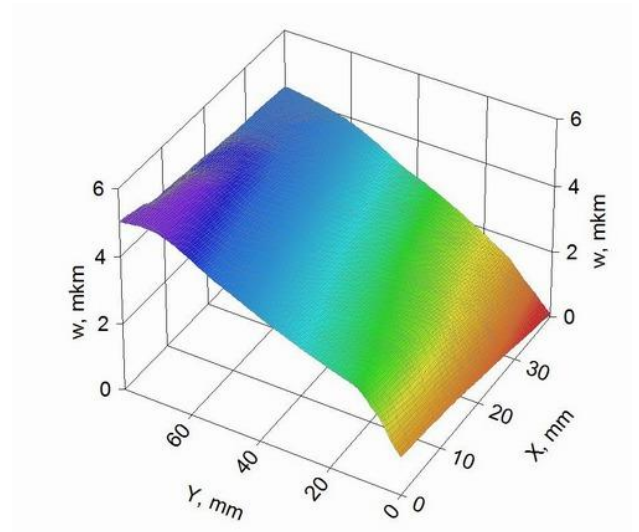
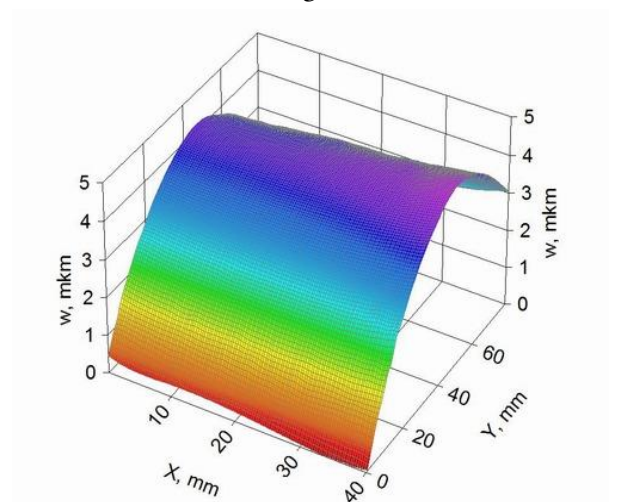
*a**б**в**г**д**е*

Рисунок 4.9 – Интерферограммы (*a–в, д, ж–и*), 3D-графики (*г, е*) деформаций поверхности фотографии (*к*) образца состава № 5 ($\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте) (начало)

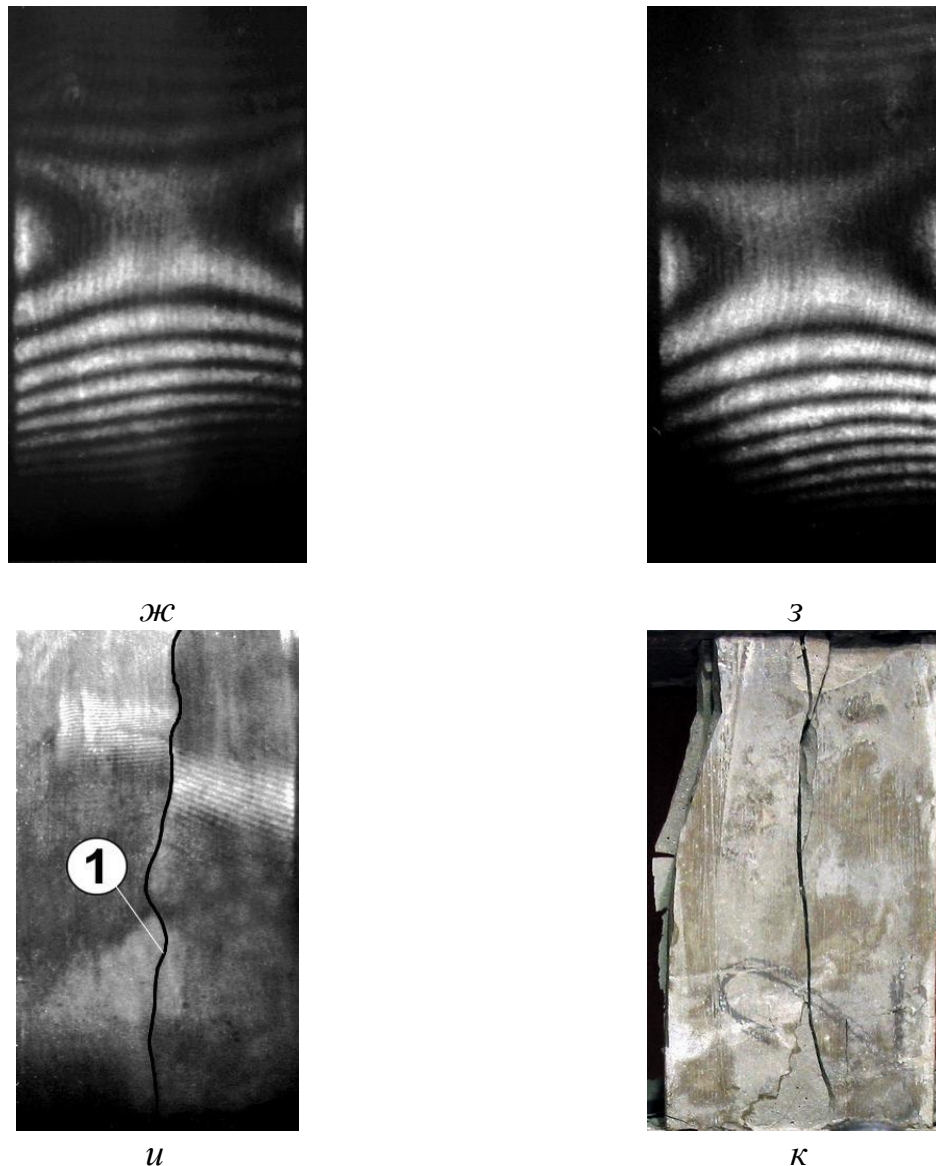


Рисунок 4.9 – Окончание

При уровне напряжений от 0,78 до 0,91 $\sigma_{\text{разр.}}$ характер поля перемещений существенно не изменяется – отсутствуют локальные аномалии, нет признаков зарождения трещин (рисунки 4.9 *ж, з*), что принципиально отличает поведение состава № 5 от состава № 4 (см. рисунок 4.8) и № 6 (см. рисунок 4.7). При этом потеря контраста интерференционных полос в верхней и нижней частях образца объясняется началом деструкции в зоне контакта с опорной и нагружающей плитами пресса (рисунок 4.9 *з*).

Такое однородное деформирование образца вплоть до нагрузки свыше 90 % от разрушающей привело при уровне напряжений $\approx 1,0 \sigma_{\text{разр.}}$ к спонтанному развитию, по-видимому, из зон контакта образца с опорной и нагружа-

ющей плитами пресса вертикально направленной магистральной трещины (рисунок 4.9 и), расчленившей образец на два равных фрагмента (рисунок 4.9 к).

4.1.4 Влияние биоцидной добавки

Влияние биоцидной добавки «Гефлекс Антиплесень» на свойства цементного камня изучали на составах, отличающихся водоцементным отношением и содержанием биоцидной добавки: образцы из цементного теста нормальной густоты с В/Ц 0,267 (состав № 1) без биоцидной добавки и состава № Т17 с биоцидной добавкой, а также образцы, изготовленные при повышенном водоцементном отношении – 0,350 (состав № 2) без биоцидной добавки и состава № Т18 с биоцидной добавкой. Результаты прочностных испытаний образцов приведены в таблицах 4.8–4.10.

Таблица 4.8 – Влияние водоцементного отношения на предел прочности образцов цементного камня с биоцидной добавкой

Номер состава	В/Ц	Прочность на сжатие		Прочность при изгибе		Прочность на растяжение при раскалывании	
		R , МПа	%	R_{fb} , МПа	%	R_{bb} , МПа	%
Т17	0,267	70,9	100	9,72	100	5,39	100
Т18	0,350	51,5	73	6,58	68	3,30	61

Таблица 4.9 – Влияние биоцидной добавки на предел прочности образцов цементного камня на цементном тесте нормальной густоты

Номер состава	В/Ц	Прочность на сжатие		Прочность при изгибе		Прочность на растяжение при раскалывании	
		R , МПа	%	R_{fb} , МПа	%	R_{bb} , МПа	%
1	0,267	56,4	100	8,70	100	3,26	100
Т17	0,267	70,9	126	9,72	112	5,39	165

Таблица 4.10 – Влияние биоцидной добавки на предел прочности образцов цементного камня на цементном тесте с повышенным водоцементным отношением

Номер состава	В/Ц	Прочность на сжатие		Прочность при изгибе		Прочность на растяжение при раскалывании	
		R , МПа	%	R_{fb} , МПа	%	R_{bb} , МПа	%
2	0,350	39,2	100	3,68	100	2,55	100
Т18	0,350	51,5	131	6,58	179	3,30	129

Как следует из таблицы 4.8, для составов на биоцидной добавке повышение водоцементного отношения приводит к снижению прочности цементного камня аналогично бездобавочным составам (с 22 до 58 %, см. таблицу 4.1), в то же время с повышением В/Ц от 0,267 до 0,350 снижение прочности для составов с биоцидной добавкой оказалось менее значительным и находится в пределах от 27 до 39 %.

Введение биоцидной добавки приводит к повышению прочностных показателей цементного камня, причем на тесте нормальной густоты это изменение составило 12–65 % (см. таблицу 4.9), а при повышенном водоцементном отношении это изменение более значительно – 29–79 % (см. таблицу 4.10).

В таблицах 4.11–4.13 приведены данные сравнительных испытаний по определению параметров трещиностойкости цементного камня с применением биоцидной добавки.

Таблица 4.11 – Влияние водоцементного отношения на параметры трещиностойкости образцов цементного камня с биоцидной добавкой

Номер состава	В/Ц	G_F		J_i		K_i	
		Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
T17	0,267	146,0	1,0	17,4	1,0	0,77	1,0
T18	0,350	66,5	0,5	11,3	0,7	0,69	0,9

Таблица 4.12 – Влияние биоцидной добавки на параметры трещиностойкости образцов цементного камня на цементном тесте нормальной густоты

Номер состава	В/Ц	G_F		J_i		K_i	
		Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
1	0,267	558,3	3,8	34,2	2,0	1,60	2,1
T17	0,267	146,0	1,0	17,4	1,0	0,77	1,0

Таблица 4.13 – Влияние биоцидной добавки на параметры трещиностойкости образцов цементного камня на цементном тесте с повышенным водоцементным отношением

Номер состава	В/Ц	G_F		J_i		K_i	
		Дж/м ²	отн. ед.	Дж	отн. ед.	МПа·м ^{1/2}	отн. ед.
2	0,350	46,3	1,0	3,76	1,0	1,12	1,0
T18	0,350	66,5	1,4	11,3	3,0	0,69	0,6

При введении биоцидной добавки тенденция влияния водоцементного отношения на параметры трещиностойкости цементного камня оказалась аналогичной описанной ранее: с ростом В/Ц с 0,267 до 0,350 наблюдается снижение энергетических параметров трещиностойкости G_F и J_i на 30–50 % и в меньшей степени силового параметра K_i – на 10 % (см. таблицу 4.11). Однако введение биоцидной добавки значительно снижает, как это следует из сравнения данных таблиц 4.1 и 4.11, отрицательное влияние на трещиностойкость цементного камня повышения водоцементного отношения.

В то же время для различных значений водоцементного отношения влияние биоцидной добавки неоднозначно: при низком В/Ц, равном 0,267, ее введение снижает трещиностойкость цементного камня от 2,0 до 3,8 раза (см. таблицу 4.12), а при повышенном В/Ц, равном 0,350, наблюдается повышение энергетических критериев G_F и J_i от 1,4 до 3,0 раза, в то время как силовой критерий K_i снижается на 38 % (см. таблицу 4.13).

Водоцементное отношение оказало влияние также на характер деформирования образца с применением биоцидной добавки под нагрузкой (рисунок 4.10). При пониженном водоцементном отношении наблюдается более высокая (на 26 %) разрушающая нагрузка и отмечается более продолжительная ниспадающая ветвь, приводящая к в 2 раза большим предельным деформациям разрушения образца.

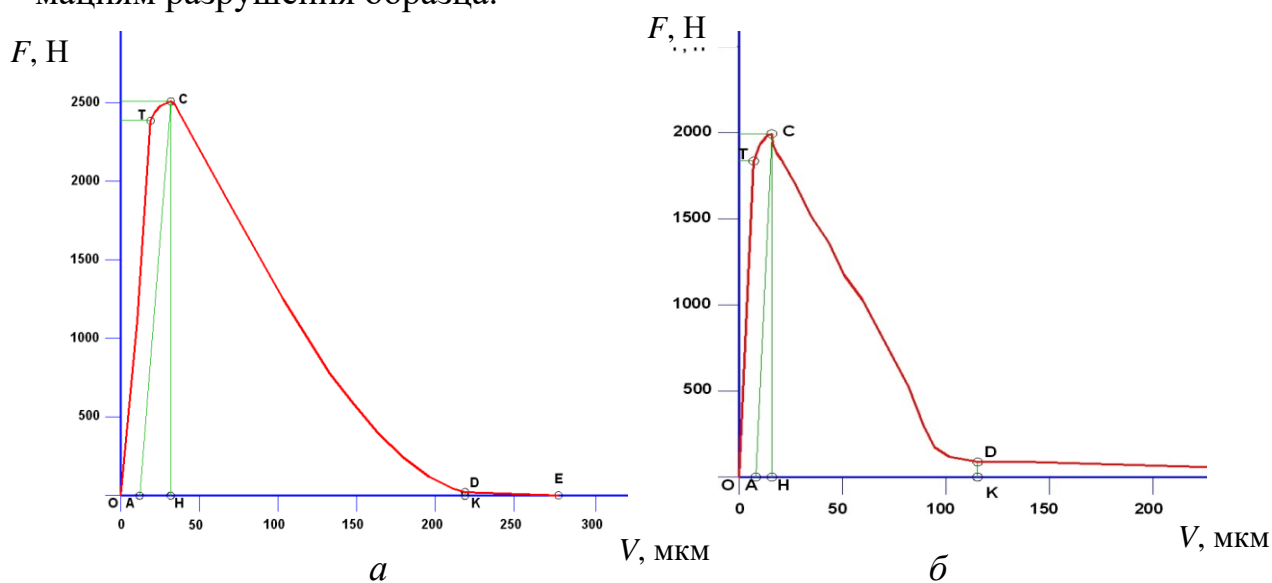


Рисунок 4.10 – Влияние водоцементного отношения на полную равновесную диаграмму деформирования цементного камня с биоцидной добавкой при В/Ц 0,267 (*a* – состав № Т17) и В/Ц 0,350 (*б* – состав № Т18)

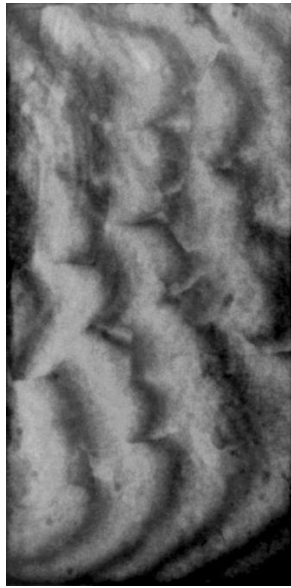
Кроме того, биоцидная добавка снижает предельную растяжимость цементного камня и тем в большей степени, чем ниже водоцементное отношение: при В/Ц 0,267 такое снижение достигает 5 раз (см. рисунки 4.1 *а* и 4.10 *а*), а при В/Ц 0,350 – 2 раз (см. рисунки 4.1 *б* и 4.8).

Влияние биоцидной добавки и водоцементного отношения на характер процессов разрушения цементных образцов изучали методами лазерной интерферометрии. Интерферограммы и 3D-график нормальных к поверхности образца перемещений для цементного камня составов № Т17 и № Т18 показаны на рисунках 4.11 и 4.12.

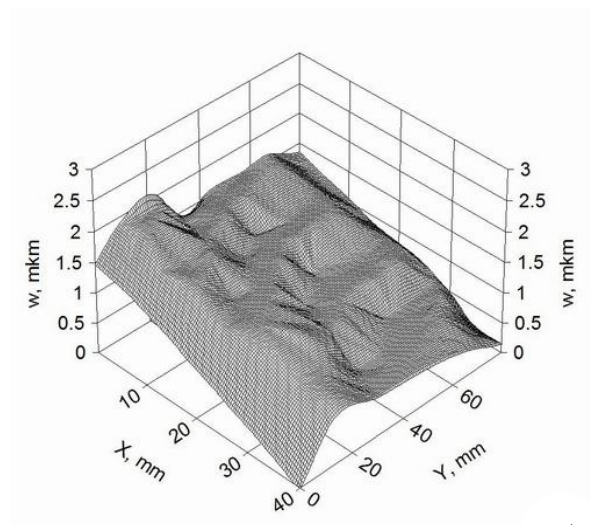
При уровне напряжений $0,17 \sigma_{\text{разр.}}$ для образца состава № Т17 наблюдается совокупность локальных горизонтальных трещин, распределенных по всей контролируемой поверхности (см. рисунок 4.11 *а*). Малые деформации в локальных зонах поверхностных трещин приводят к тому, что поле перемещений приобретает микроямочную структуру (см. рисунок 4.11 *б*). С ростом напряжений до $0,33 \sigma_{\text{разр.}}$ максимум перемещений наблюдается в нижней части образца (зона 1 на рисунке 4.11 *в*), что может быть вызвано перераспределением усилий во внутренней структуре образца. При этом локальные трещины (зона 2 на рисунке 4.11 *в*) не развиваются и не исчезают.

При уровне напряжений $0,61 \sigma_{\text{разр.}}$ появляются локальные вертикальные трещины (зона 1 на рисунке 4.11 *з*), не оказывающие влияния на глобальное поле перемещений образца. Однако наличие темных зон в верхней и нижней частях образца свидетельствует о том, что в этих местах развиваются пластические деформации, способные привести к развитию магистральных трещин. С ростом напряжений до $0,72 \sigma_{\text{разр.}}$ возникает вертикальная трещина по правому краю образца и в верхней части видна зона высокоградиентной деформации, примыкающая к границе трещины (см. рисунок 4.11 *д*), что в последующем и проявилось в виде вертикально направленной магистральной трещины (см. рисунок 4.11 *е*).

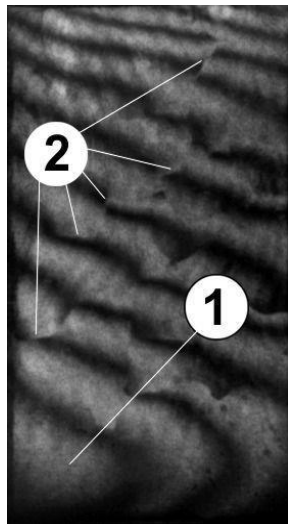
Образец состава № Т18 при уровне напряжений $0,23 \sigma_{\text{разр.}}$ ведет себя крайне нестабильно – уровень перемещений столь высок, что интерференционные полосы удастся обнаружить только в правом нижнем углу (см. рисунок 4.12*а*).



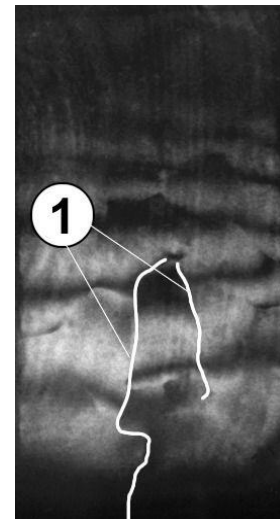
а



б



в



г



д



е

Рисунок 4.11 – Интерферограммы (а, в, г, д), 3D-график (б) деформаций поверхности и фотография (е) разрушения образца состава № Т17 (тестирующий перепад напряжений $\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте)

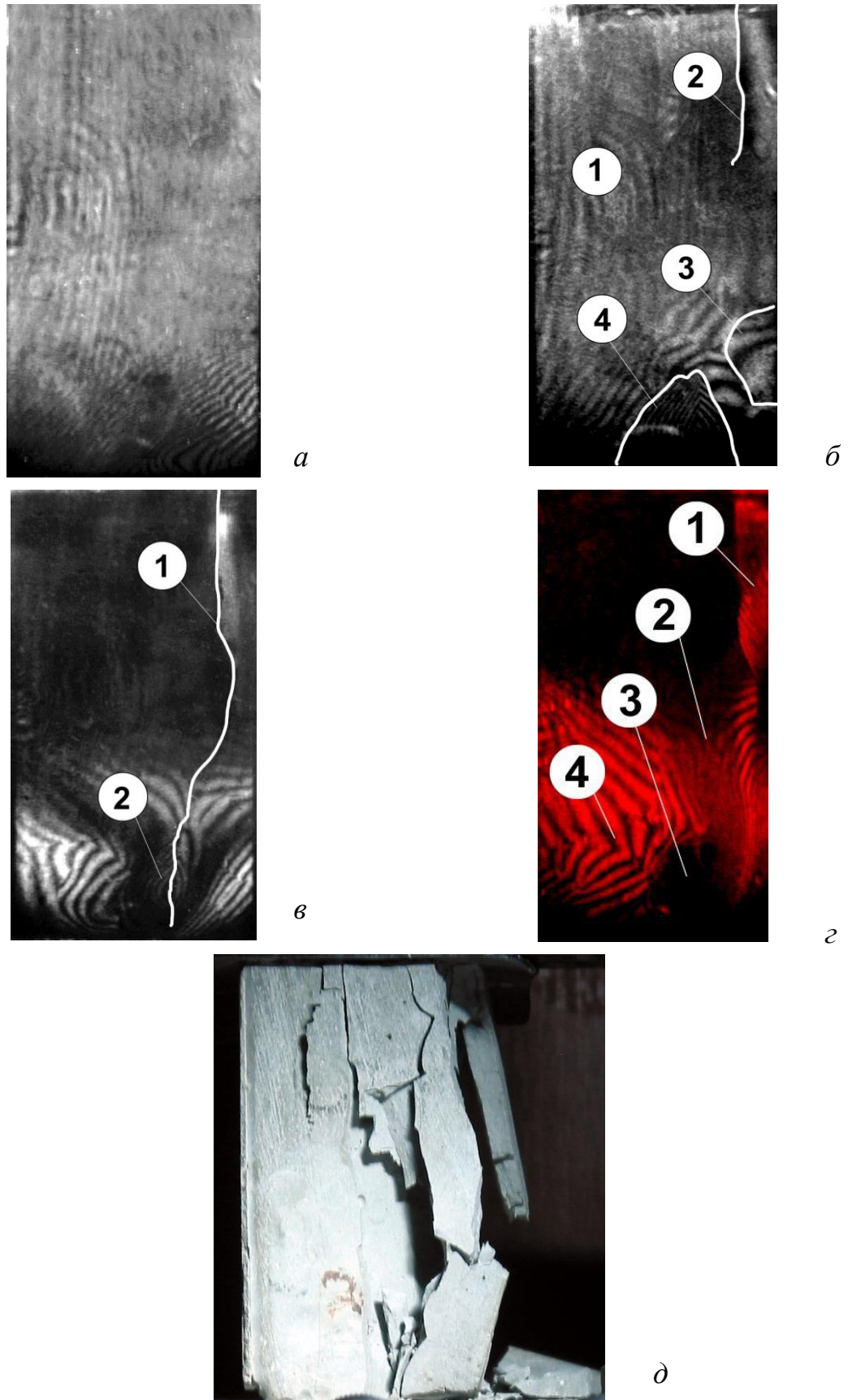


Рисунок 4.12 – Интерферограммы (а–д) и фотография (е) разрушения образца состава № Т18 (тестирующий перепад напряжений $\Delta\sigma = 1,53$ МПа, другие пояснения приведены в тексте)

С ростом напряжений до $0,46 \sigma_{\text{разр.}}$ основная часть образца подвержена значительным пластическим деформациям, что проявляется в низком контрасте интерференционных полос (зона 1 на рисунке 4.12 б). При этом в правой верхней части образца зарождается вертикальная магистральная трещина (зона 2), а относительно стабильные фрагменты в правой нижней части представляют собой конгломерат блоков (зоны 1, 3, 4).

При напряжениях $0,85 \sigma_{\text{разр.}}$ образец интенсивно разрушается на стыке активно перемещающихся блоков, что на интерферограмме визуализируются в виде темных областей (зона 2 на рисунке 4.12 в), с формированием магистральной трещины (зона 1 на рисунке 4.12 в). За несколько секунд до разрушения правая часть образца (зона 1 на рисунке 4.12 г) была отделена от основного массива трещиной, сформировавшейся в высокоградиентной зоне деформации (зона 2 на рисунке 4.12 г). В области выклинивания (зона 3) идет интенсивная деструкция материала. Левая часть образца выглядит более монолитной, но содержит зародыши будущих трещин, проявляющиеся в виде острых углов на интерференционных полосах (зона 4). Однако разрушение проходит по зоне высокоградиентных деформаций, окаймляющей трещину, и образец разрушается фрагментированием на отдельные части (см. рисунок 4.12 д).

4.2 Демпфирующие свойства цементных композитов

Развитие техники, связанное с увеличением скоростей и мощностей машин и механизмов, приводит к значительному росту вредных шумов и вибраций, понижающих надежность работы механизмов, ухудшающих условия труда. Одним из основных способов эффективного снижения вредных шумов и вибраций является применение в конструкциях, подверженных воздействию динамических нагрузок, материалов с высокими вибропоглощающими свойствами. Важнейшим показателем, характеризующим способность материалов сопротивляться нагрузкам, является демпфирующая способность.

Многие виды строительных материалов, такие как бетон, железобетон, дерево, относятся к высокодемпфирующим материалам, при этом известно, что на их свойства влияют различные факторы и особенно структура материала. В большей степени структурная зависимость демпфирующих свойств проявляется у бетона, имеющего сложную внутреннюю структуру, которому присущи различные механизмы поглощения энергии: жидкостное трение, механический гистерезис, поглощение энергии вследствие релаксации напряжений и деформаций различных спектров, а также рассеяние энергии из-за трения по поверхностям микропор и микротрещин. Из всех структурных параметров наибольшее влияние на демпфирующие свойства бетона оказывают водоцементное отношение и концентрация (количество) цементного камня. Их улучшению способствует введение в бетон тонкомолотых добавок. В этой связи наши исследования были посвящены оценке демпфирующих свойств цементных композитов с различным В/Ц, с добавкой супер- и гиперпластификаторов, наполнителей – молотого кварца и микрокремнезема, кварцевых песков различной крупности. Были сформированы различные композиты, в том числе многокомпонентные материалы нового поколения. Их демпфирующие свойства определяли резонансным методом согласно методике, охарактеризованной в главе 2. Исследуемые составы приведены в таблицах 3.3–3.6, результаты исследования проиллюстрированы рисунком 4.13.

В первую очередь были исследованы демпфирующие свойства цементного камня, полученного из теста нормальной густоты (состав № 1) и из теста с повышенным содержанием воды (состав № 2). Изменение В/Ц с 0,267 до 0,350 практически не повлияло на изучаемый показатель. Применение супер- и гиперпластификатора приводит к резкому снижению демпфирующих свойств (составы № 3, № 9, № 10), а также пористости цементного камня, делает его структуру более плотной, на что указывает повышение плотности составов № 3, № 9, № 10 по сравнению с составами № 1 и № 2. Это способствовало снижению демпфирующих свойств.

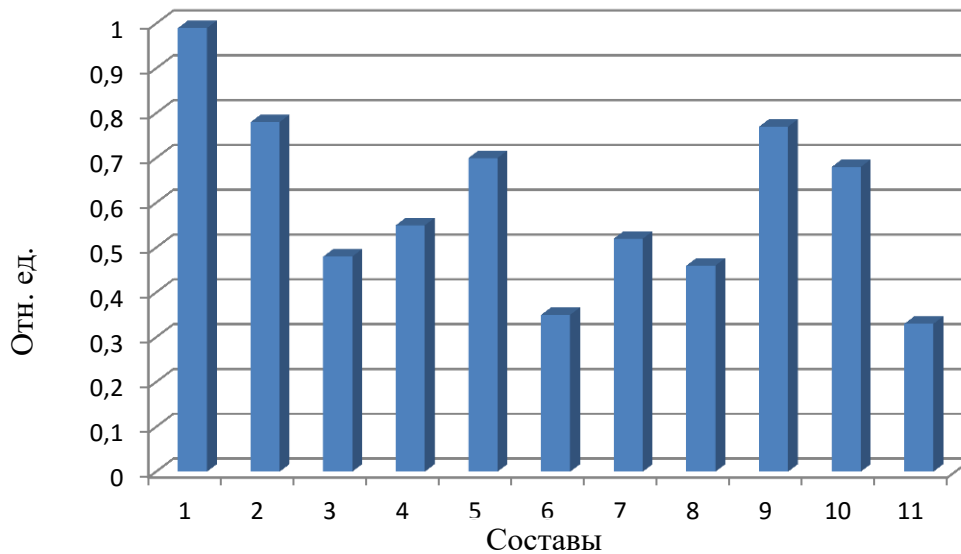


Рисунок 4.13 – Влияние составов цементных композитов на их показатели демпфирующих свойств

Введение в состав цементного теста с супер- и гиперпластификаторами кварцевого песка (составы № 6 и № 7) не изменяет демпфирующие свойства. Они у данных составов такие же, как и у цементного камня составов № 3, № 9, № 10. Это подтверждает, что демпфирующие свойства цементного композита определяются демпфирующими свойствами цементного камня.

Добавление микрокварца (состав № 4) в состав, содержащий кварцевый песок (№ 6 и № 7), приводит к увеличению демпфирующих свойств: у состава № 4 они более чем в 1,5 выше. Еще к большему их увеличению приводит введение в состав вместе с микрокварцем микрокремнезема (состав № 5). У этого состава данный показатель увеличился более чем в 2 раза по сравнению с составами № 6 и № 7 и в 1,4 раза – по сравнению с составом № 4. Это вызвано тем, что введение в состав микрокварца и микрокремнезема привело к увеличению площади и объема контакта цементного камня и наполнителя.

4.3 Ударная прочность цементных композитов

Строительные материалы и изделия многих зданий и сооружений во время эксплуатации испытывают воздействие удара, приводящего к преждевременному разрушению полов промышленных зданий с тяжелым режимом работы, дорожных и аэродромных покрытий и т.д.

При проведении исследований были рассмотрены различные составы цементных композитов старого, переходного и нового поколений; на активированной воде затворения, с пигментами, с биоцидными добавками.

Испытание при ударе проводили падающим грузом по методу ASTM D7136 с помощью вертикального копра фирмы «Coesfeld». Методика испытаний приведена в главе 2. По данной методике начало контакта ударника с образцом фиксируется при отклонении значения контактной силы от нуля. Как только ударник касается поверхности образца, он изгибает его и приводит к возникновению локальной вмятины, в результате контактная сила увеличивается. Резкие скачки контактной силы объясняются процессами разрушения, которые приводят к внезапной потере жесткости образца в зоне контакта. Из зависимостей контактной силы от времени определяется максимальная сила F_{\max} , по которой устанавливается продолжительность контакта τ .

Физико-механические показатели, полученные в результате испытаний строительных материалов на ударное сопротивление, позволяют определить качественные характеристики упруговязкопластичного состояния композиционных материалов, изменяющиеся в течение малого периода времени. Напряженно-деформированное состояние материалов при проведении испытаний в этом случае оценивалось показателем максимальной контактной силы как величиной предельного состояния напряжения при разрушении композитов. Продолжительность контакта ударника с образцами связывали с упруговязкопластичным состоянием материала. Интегральная сумма изменяющейся величины силы ударника от времени контакта с образцами, которая зависит от структурных характеристик материала при испытании (дисси-

пация, релаксация, деформация), является характеристикой импульса ударника. Вычисляемая величина импульса силы коррелирует с показателем ударной прочности, которая оценивается энергией удара. Результаты испытаний приведены на рисунках 4.14–4.16. Для состава № 1 максимальная контактная сила равна 1 866 Н, продолжительность контакта – 0,13 мс, а величина импульса силы – 81,1 Н·мс.

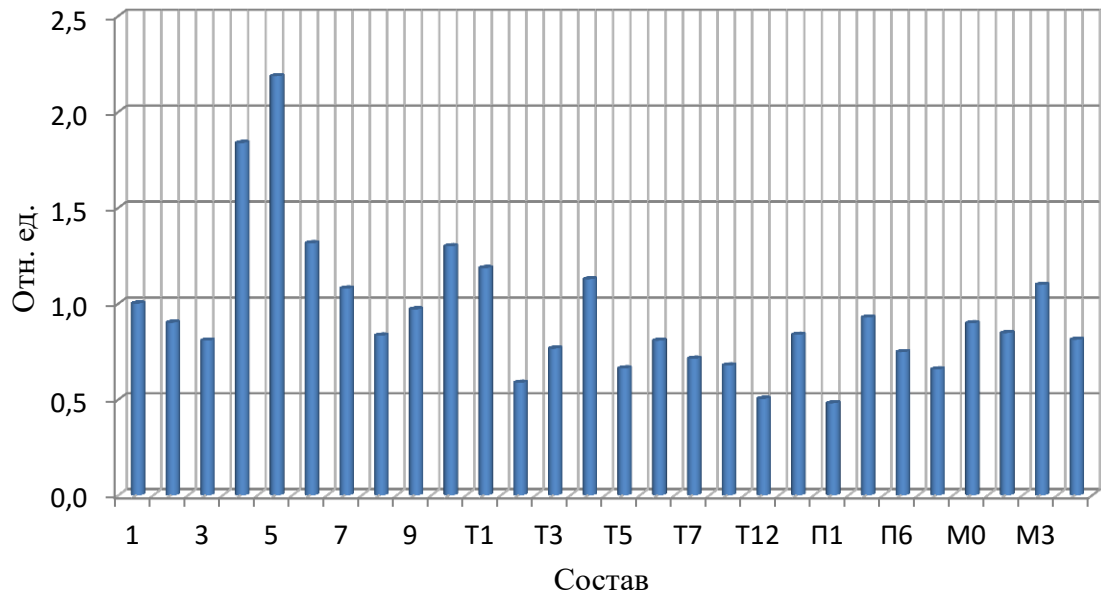


Рисунок 4.14 – Максимальная контактная сила при испытании цементных композитов

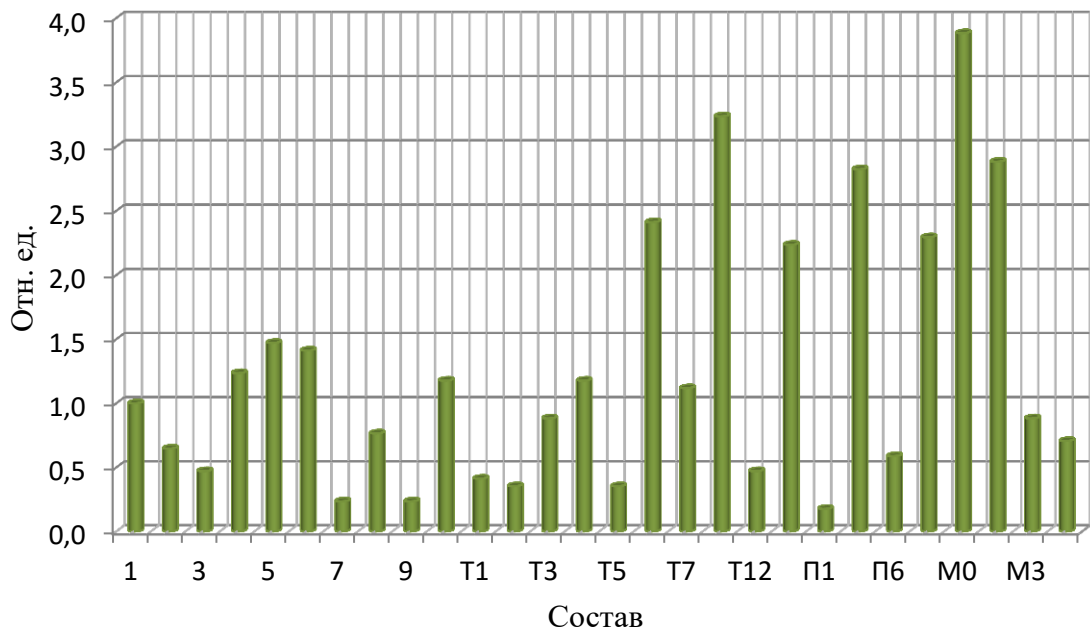


Рисунок 4.15 – Продолжительность контакта образцов цементных композитов с ударником при испытании

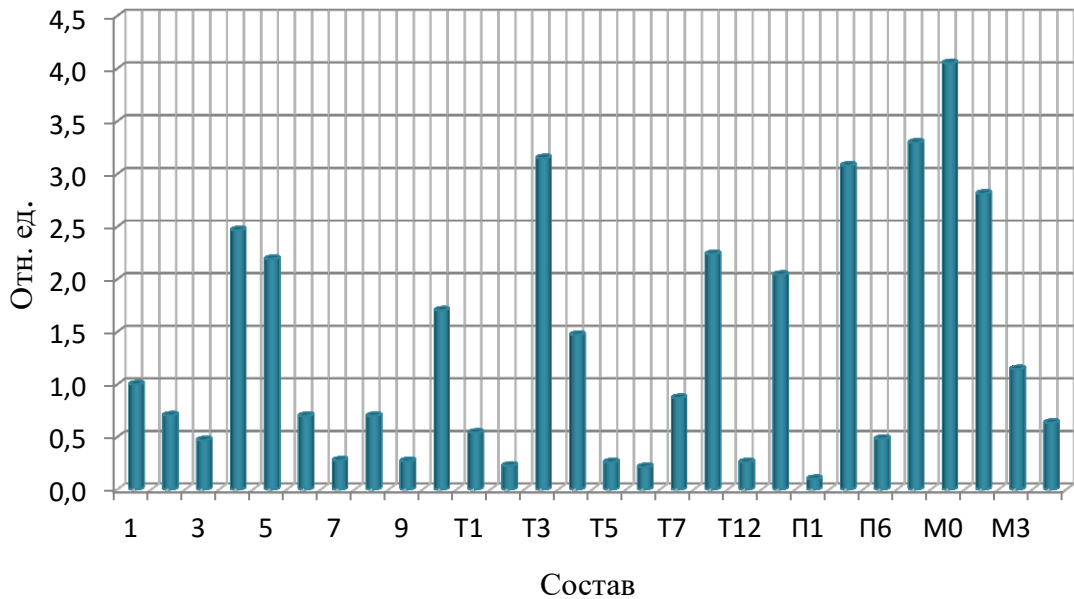


Рисунок 4.16 – Величина импульса ударника образцов цементных композитов при испытании

Ниже дается анализ результатов исследований образцов различных групп. На рисунках 4.14–4.16 приведены результаты испытаний показателей в относительных величинах по отношению к составу № 1.

Сравнение результатов испытаний свидетельствует о следующем. У образцов на основе теста нормальной плотности значение максимальной контактной силы ниже, чем у образцов с повышенным В/Ц (состав № 2), и существенно выше, чем у состава с пластификатором (состав № 3). Очевидно, что в этом случае оказывает влияние пористость. Более плотные материалы показали большую контактную силу разрушения. При этом продолжительность контакта с ударником и величина его импульса у образцов из теста нормальной плотности также более высокие, чем у составов с повышенным содержанием воды и с добавлением пластификатора.

Высоконаполненный состав, включающий пластификатор «Melflux 1641F», показал более высокие результаты, нежели композит, пластифицированного добавкой «Хидетал 9γ» (составы № 4 и № 8). В то же время при испытании цементного камня более высокие результаты получены у композитов с пластификатором «ФортрайсTM Стронг».

Введение в составы цементных композитов песчаных наполнителей привело к повышению максимальной контактной силы на 33,8 % по сравнению с контрольным составом. С этой точки зрения значительный интерес представляют составы, содержащие тонкодисперсные наполнители. В наших исследованиях в качестве таковых использовались микрокварц и микрокремнезем.

Высокие значения максимальной контактной силы, продолжительности контакта с ударником и величины его импульса показали пластифицированные высоконаполненные составы нового поколения № 4 и № 5. У композита, включающего в свой состав микрокварц, кварцевый наполнитель и мелкий заполнитель, а также гиперпластификатор «Melflux 1641F», более высокие показатели максимальной контактной силы и продолжительности контакта по сравнению с составами № 6 и № 7, что выражается в более высокой жесткости и прочности материала. Напротив, бетоны старого поколения (составы № 6 и № 7) имеют меньшую продолжительность контакта и импульс силы деформации и разрушения материала по сравнению с бетонами нового и переходного поколений (№ 5 и № 4 соответственно). Это связано с тем, что изменение структуры матрицы бетонов нового поколения за счет наполнения реологически активными дисперсными порошками и связывания портландита с микрокремнеземом обеспечивает диссипацию энергии в объеме материала за счет многократно большей энергии деформирования и разрушения по сравнению с обычным бетоном. Для сравнения: максимальная контактная сила у состава № 4 составляет 3 808 Н, что на 84 % выше, чем у цементного камня из теста нормальной густоты (2 073 Н). При этом показатели продолжительности контакта и величина импульса ударника примерно в два раза выше. К еще более высоким результатам привело введение в высоконаполненные составы микрокремнезема (состав № 5). Максимальная контактная сила, при которой происходило разрушение образцов, составила 4 530 Н. Это более чем в два раза выше, чем у цементного камня на основе теста нормальной густоты.

При сравнении ударной прочности декоративных цементных композиций (П1, П2, П3, П4), окрашенных пигментами соответственно железисто-красным, железисто-желтым, зеленым глауконитовым и суриком железным в различном количественном содержании, с учетом показателя укрывистости выявлено, что более высокие результаты имеют составы, окрашенные железисто-желтым и зеленым глауконитовым пигментами. Эти же составы характеризуются большим содержанием порошкообразного пигмента.

Последовательная активация воды затворения в камерах электрохимической активации с плотностью тока $j_{\max} = 22,58 \text{ А/м}^2$ и электромагнитной активации с напряженностью электромагнитного поля $H_{\max} = 75 \text{ кА/м}$ (режим Э+М (3–3)) привела к росту максимальной контактной силы при уменьшении показателей продолжительности контакта и величины импульса.

В незначительных пределах – в среднем до 10–15 % – произошло снижение ударной прочности цементного камня с добавкой различных бактерицидных препаратов: «Тефлекс Дезинфекант», «Тефлекс Универсальный», «Ультрадез-Био», «Тефлекс Антиплесень». При этом введение последнего биоцида привело к меньшему снижению максимальной контактной силы при разрушении. На примере двух составов, в одном из которых одновременно присутствуют биоцид «Ультрадез-Био» и ГП «Melflux 5581», а в другом пластификатор отсутствует, видно, что получены одинаковые показатели.

4.4 Выводы по главе 4

1. Повышение водоцементного отношения с 0,267 до 0,350 приводит к снижению на 22–30 % прочности на сжатие, растяжение при раскалывании и коэффициента интенсивности напряжений при нормальном разрыве, особенно существенно изменяет энергетические параметры механики разрушения – в 12,1 раза уменьшаются удельные энергозатраты на статическое разрушение образца G_F и в 9,1 раза – статический джей-интеграл J_i . Снижение В/Ц вы-

зывает более упругое поведение материала под нагрузкой, значительное (в 4–5 раз) удлинение ниспадающей ветви полной равновесной диаграммы деформирования цементного камня и изменение механизма разрушения материала, при В/Ц 0,267 – через формирование магистральной трещины на ранних стадиях нагружения и ее последующее развитие вплоть до расчленения образца, а при В/Ц 0,350 – через образование блочной структуры с последующим закрытием поперечных трещин блоков и слиянием продольных блочных трещин в магистральную трещину.

2. Применение гиперпластификатора «Melflux 1641F» (состав № 3) привело к значительному уменьшению водоцементного отношения – с 1,56 раза по сравнению с составом № 1 и в 2,04 раза – по сравнению с составом № 2, соответствующему повышению прочностных свойств: на сжатие – в 1,20 и в 1,72 раза и на растяжение при раскалывании – в 1,66 и в 2,13 раза. При этом наиболее значительно повысилась прочность на изгиб, которая по сравнению с составом № 2 увеличилась в 2,91 раза, что коррелирует с ранее полученными данными для составов № 1 и № 2. Показано, что энергетический G_F и силовой K_i критерии разрушения имеют максимальное значение на цементе нормальной плотности, т.е. как повышение, так и понижение В/Ц вызывает снижение важнейших параметров трещиностойкости материала. При применении гиперпластификатора характер деформирования образца состава № 3 под нагрузкой ближе к цементному камню состава № 2 на цементном тесте нормальной плотности, однако с более короткой (в 10 раз) ниспадающей ветвью, что говорит о более хрупком поведении образца. Лазерно-интерференционные исследования в целом подтвердили блочный характер предразрушения образца с последующим формированием магистральной (магистральных) трещины, приводящей к его физическому разрушению и фрагментированию на отдельные пластины.

3. Введение тонкодисперсных наполнителей в состав песчаного бетона привело к росту прочности на сжатие, при изгибе и на растяжение при раскалывании от 1,62 до 2,55 раза, что объясняется более плотной упаковкой

кварцевого заполнителя, вызывающего увеличение плотности таких образцов на 9,5 %, пластифицирующего эффекта микрокварца, и высокой активностью микрокремнезема. При этом существенно, от 1,3 до 5,8 раза, повышаются параметры трещиностойкости песчаного бетона, особенно статический джей-интеграл J_i , характеризующий энергию вязкого разрушения материала у вершины трещины, которая возрастает вследствие повышения сцепления цементного камня с активной поверхностью микрокремнезема. Использование тонкодисперсного кварца повлияло и на характер деформирования образцов – повысилась их упругость от 1,3 до 1,7 раза, но при этом на 20 % снизилась величина предельных деформаций, т.е. образцы становятся более упругими и менее деформативными.

4. Методами лазерной интерферометрии установлено, что введение микрокварца, особенно в сочетании с аморфно-активным микрокремнеземом, существенно отодвигает момент начала микротрещинообразования в цементных образцах, которые проявляют однородное поле деформаций вплоть до уровня напряжений, составляющих 0,90–0,95 от разрушающих. Цементно-песчаный камень без тонкодисперсного кварца отличается более низким уровнем трещинообразования, соответствующий уровню напряжений 0,5–0,6 от разрушающих, при этом с ростом нагрузки разрушение образца имеет блочный характер.

5. Введение биоцидной добавки приводит к повышению прочностных показателей цементного камня, причем на тесте нормальной густоты это изменение составило 12–65 %, а при повышенном водоцементном отношении это изменение более значительно – 29–79 %. Повышение водоцементного отношения с 0,267 до 0,350 для составов на биоцидной добавке приводит к снижению прочности цементного камня на 27–39 %, энергетических параметров трещиностойкости G_F и J_i на 35–45 % и в меньшей степени силового параметра K_i – на 10 %. Установлено, что биоцидная добавка снижает отрицательное влияние повышения водоцементного отношения на прочность и трещиностойкость цементного камня. В то же время для различных значений

водоцементного отношения влияние биоцидной добавки неоднозначно: при низком В/Ц, равном 0,267, ее введение снижает трещиностойкость цементного камня от 2,0 до 3,8 раза, а при повышенном В/Ц, равном 0,350, наблюдается повышение энергетических критериев G_F и J_i от 1,4 до 3,0 раза, в то время как силовой критерий K_i становится меньше примерно на 40 %. При этом снижается предельная растяжимость цементного камня, и тем в большей степени, чем ниже водоцементное отношение: при В/Ц 0,267 оно достигает пяти раз, а при В/Ц 0,350 – двух раз. По данным лазерной интерферометрии, введение биоцидной добавки приводит на начальных стадиях нагружения к образованию микроямочной структуры поля перемещений с множеством горизонтальных микротрещин на поверхности образца, которые не изменяют в целом характер разрушения образцов цементного камня – через образование магистральной вертикально направленной трещины.

6. Исследованы демпфирующие свойства цементных композитов. Выявлено, что введение в состав цементного теста супер- и гиперпластификаторов приводит к снижению демпфирующих свойств цементного камня; добавление порошков микрокварца и микрокремнезема обуславливает существенное увеличение демпфирующих свойств цементного композита с суперпластификатором.

7. Исследованы ударная прочность цементных композитов в зависимости от основных структурообразующих факторов: высокие значения максимальной контактной силы, продолжительности контакта образца с ударником и величины его импульса показали пластифицированные высоконаполненные составы нового поколения № 4 и № 5. У композита, имеющего в своем составе микрокварц, кварцевый наполнитель и мелкий заполнитель, а также гиперпластификатор «Melflux 1641F», более высокие показатели максимальной контактной силы – 3 808 Н против состава цементного камня из теста нормальной густоты – 2 073 Н. При этом примерно в два раза выше показатели продолжительности контакта и величина импульса ударника. К еще более высоким результатам привело введение в высоконаполненные составы

микрокремнезема. Максимальная контактная сила, при которой происходило разрушение образцов, составила 4 530 Н. Это более чем в два раза выше, чем у цементного камня на основе теста нормальной густоты.

При сравнении ударной прочности декоративных цементных композиций (П1, П2, П3, П4), окрашенных пигментами соответственно железисто-красным, железисто-желтым, зеленым глауконитовым и суриком железным в различном количественном содержании с учетом показателя укрупненности, выявлено, что более высокие результаты имеют составы, окрашенные железисто-желтым и зеленым глауконитовым пигментами. Эти же составы характеризуются большим содержанием порошкообразного пигмента.

Активация воды затворения электрическим током и магнитным полем привела к росту максимальной контактной силы только в случае активации по режиму Э+М (3–3) при уменьшении показателей продолжительности контакта и величины импульса.

В среднем до 10–15 % снизилась ударная прочность цементного камня с различными бактерицидными препаратами: «Текс Дезинфекант», «Текс Универсальный», «Ультрадез-Био», «Текс Антиплесень». При этом введение последнего биоцида привело к меньшему снижению максимальной контактной силы при разрушении. На примере двух составов, в одном из которых одновременно присутствуют биоцид «Ультрадез-Био» и пластификатор «Melflux 5581», а в другом пластификатор отсутствует, видно, что получены одинаковые показатели.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ФАКТОРОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

5.1 Исследование стойкости цементных композитов в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур

Одним из важнейших свойств строительных материалов, и в частности цементных композитов, является долговечность в условиях воздействия температурно-влажностных эксплуатационных факторов. Из литературных источников следует, что для композитов, содержащих в своем составе различные добавки, значения коэффициентов стойкости, как правило, заметно различаются. В данном разделе анализируются результаты экспонирования цементных композитов в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур. В качестве объектов исследования рассматривались цементные композиты следующего типа: контрольный образец – цементный камень на основе теста нормальной плотности (состав № 1); цементный камень с повышенным водосодержанием (состав № 2); цементный камень нормальной плотности с гиперпластификатором «Melflux» (состав № 3); цементный композит с гиперпластификатором «Melflux», наполненный песком фракций 0–0,63 и 0,63–2,5 мм (состав № 6); цементный композит с гиперпластификатором «Melflux», наполненный песком фракций 0–0,63 и 0,63–2,5 мм с добавкой микрокварца (состав № 4); цементный композит с гиперпластификатором «Melflux», наполненный песком фракций 0–0,63 и 0,63–2,5 мм с добавкой микрокварца и микрокремнезема (состав № 5). Количественное содержание компонентов приведено в таблицах 3.3–3.6.

Испытания образцов проводили по режиму, изложенному в главе 2. Коэффициент устойчивости (стойкости) устанавливали по изменению твердости на поверхности образцов. Как известно, твердость напрямую связана с показателем прочности. Показатели твердости исследуемых составов приведены на рисунке 5.1.

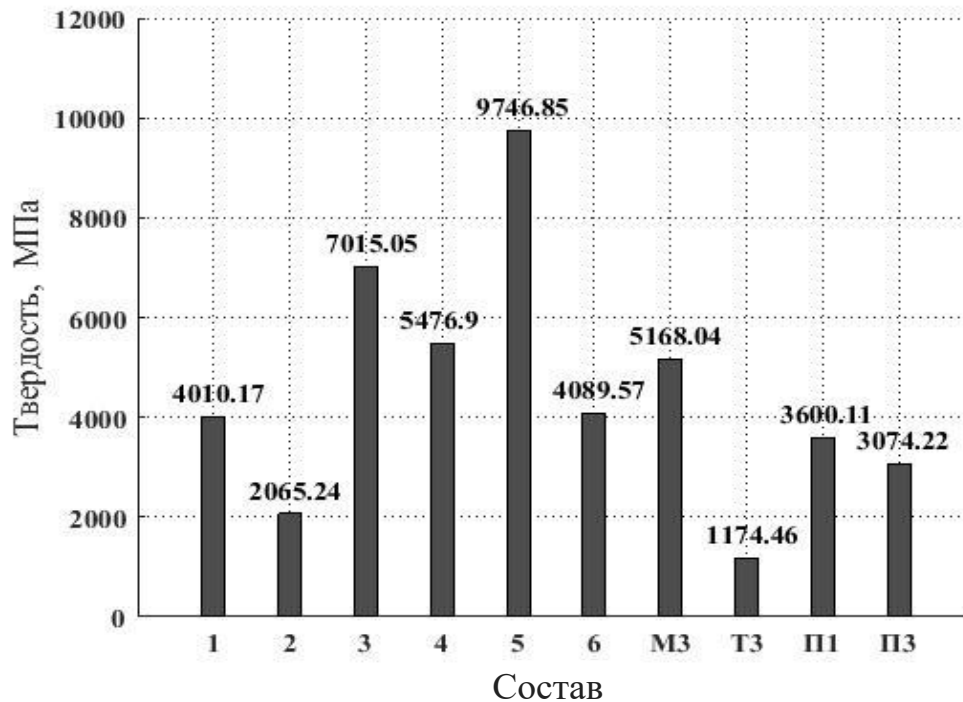


Рисунок 5.1 – Показатели твердости исследуемых составов

Композиционные материалы изначально имеют различную твердость, так как содержат в своем составе компоненты с изначально резко различающимися показателями твердости, что не позволяет судить об их стойкости к циклическому изменению температур по абсолютной твердости. Определение твердости композиционных пористых материалов имеет свои особенности по сравнению с плотными мономатериалами. На твердость пористых материалов большое влияние оказывает строение их порового пространства, которое характеризуется величиной общей пористости и удельной поверхностью порового пространства. На стойкость композиционных материалов к циклическому изменению температур (термическая стойкость) по сравнению с мономатериалами оказывают влияние разность коэффициентов линейного температурного расширения компонентов материала, коэффициент Пуассона и модуль упругости.

Термическая стойкость пористых композиционных материалов, к которым относятся все исследованные составы, существенно зависит от их общей пористости и среднего диаметра пор, так как они обладают гигроско-

пичностью и в их поровом пространстве в условиях естественной влажности всегда присутствует влага. Замерзание влаги приводит к возникновению кристаллизационного давления образующегося льда, гидростатическому и гидродинамическому давлению перемещающейся жидкости на стенки пор, что вызывает разрушение структуры материалов [75].

При проведении испытаний контрольные точки времени изменения свойств композитов фиксировались через 15 и 45 сут. Начальная точка (ноль) соответствует контрольному показателю свойства. В связи с этим все полученные результаты приведены к относительным значениям твердости по сравнению с контрольным образцом. Результаты эксперимента далее были обработаны математически-графическим методом, изложенным в главе 2.

Исследовались сначала композиты, основу которых составляет цементный камень. Результаты испытаний контрольных образцов приведены на рисунке 5.1. Результаты в абсолютных и относительных значениях коэффициента стойкости композитов с различным водосодержанием приведены в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г, где также показаны значения площадей многоугольников, коэффициентов отношения и тангенсов углов (в соответствии с определениями из главы 2). Диаграммы изменения коэффициента твердости составов № 1, № 2 показаны на рисунке 5.2.

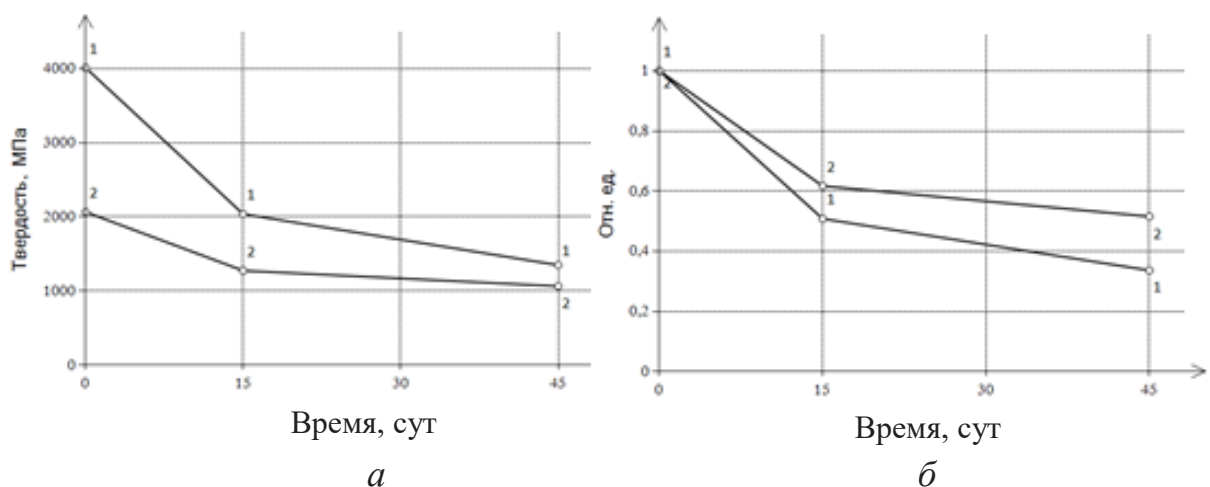


Рисунок 5.2 – Изменение коэффициента твердости составов № 1 и № 2 в зависимости от длительности экспонирования:

а – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Экспериментальные показатели определены за весь период экспонирования цементных композитов для каждого из составов.

По экспериментальным данным (см. таблицу Г.1 приложения Г) цементный камень состава № 1, по сравнению с камнем состава № 2, имеет в 1,94 раза больше начальный показатель твердости, а если судить по В/Ц, то значительно меньшую общую пористость. Вместе с тем более предпочтительные начальные показатели материала не привели к повышению его стойкости в условиях циклического воздействия положительных температур. Известно, что морозостойкость цементных композитов уменьшается с увеличением их пористости, однако в данном случае происходит воздействие другого вида и увеличение количества крупных пор еще не является фактором более интенсивного снижения твердости материала.

В общем случае на изменение поверхностной твердости в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур могут повлиять следующие факторы: однородность материала, коэффициенты линейного и объемного расширения компонентов, структурные составляющие (общая пористость, размеры пор и их характер). Поскольку первые два фактора у цементного камня составов № 1 и № 2 не имеют отличий, то, очевидно, в данном случае на интенсивность уменьшения коэффициентов твердости повлияло различие структурных составляющих.

Из рисунка 5.2 видно, что показатель твердости цементного камня состава № 1 в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур снижается интенсивнее, чем такая же характеристика камня состава № 2, хотя водоцементное отношение последнего в 1,3 раза больше, а соответственно больше и пористость. Согласно многим исследованиям, поры камня отличаются своими размерами и характером. Можно считать, что материал с меньшим В/Ц имеет в своем объеме и на поверхности больше микропор, в которых при охлаждении материала будет конденсироваться влага.

Заполнение пор влагой с последующим замерзанием способствует уменьшению поверхностной твердости. Поскольку заполнение пор конденсатом больше у камня, имеющего более мелкие поры, т. е. в данном случае у материала состава № 1, то для него следует ожидать более выраженной потери показателя свойства. Кроме того, на скорость его снижения влияют первоначальные его значения. Чем он больше при равном сопротивлении композитов воздействию агрессивной среды, тем больше его снижение.

Результаты исследования составов № 1, 3, МЗ и ТЗ приведены в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г. Состав № 3 – это цементный камень из самоуплотняющейся цементной суспензии, включающей гиперпластификатор; состав № МЗ – это цементный камень на активированной по режиму Э+М (3–3) воде затворения; состав № ТЗ – биостойкий композит с добавкой препарата «Гефлекс Универсальный». Диаграммы, показывающие изменения коэффициентов твердости от времени, для этих составов приведены на рисунке 5.3.

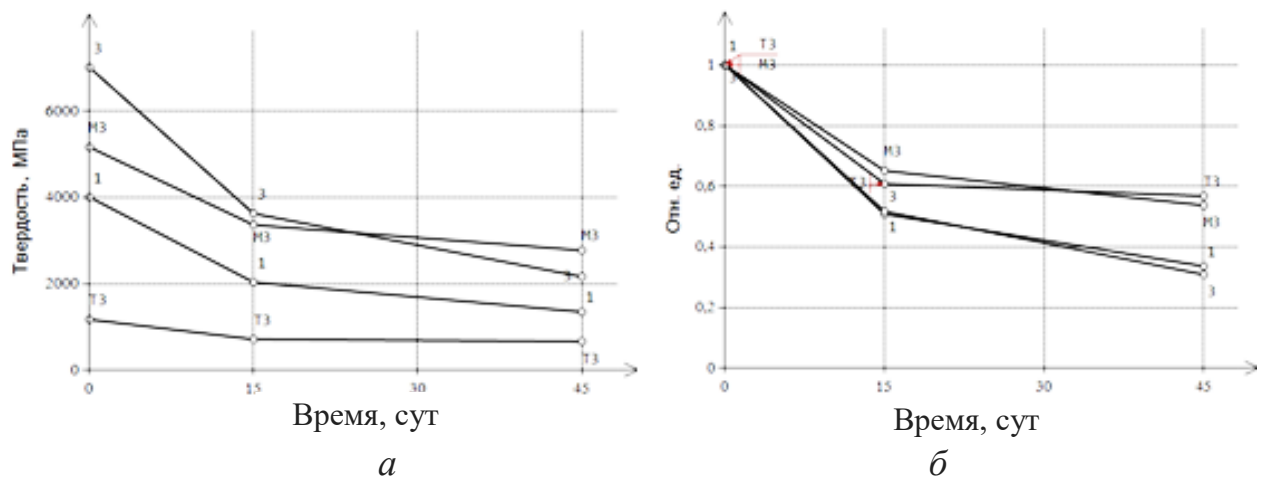


Рисунок 5.3 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, 3, МЗ, ТЗ в зависимости от длительности экспонирования:
а – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Изменение относительного значения коэффициента твердости состава № 3 практически совпадает с изменением относительного коэффициента твердости состава № 1. Очевидно, что сопротивление цементного камня, полученного из смеси с самым низким водоцементным отношением (см. состав

№ 3, таблица Г.1 приложения Г), не привело к более замедленной потере показателя твердости по сравнению с камнем состава № 1. Из результатов исследования вытекает, что использование активированной воды затворения при получении теста нормальной густоты способствовало повышению твердости на поверхности цементного камня и его более высокой устойчивости к воздействию среды. К такому же эффекту привело введение биоцидной добавки. Однако композиции данного состава имеют самую низкую начальную твердость (1 174,46 МПа, см. таблицу Г.1 приложения Г) и самый низкий показатель свойства после циклического воздействия положительных и отрицательных температур (показатель твердости 667,26 МПа, см. таблицу Г.3 приложения Г). Поскольку композит имеет равное с композитом состава № 1 водоцементное отношение, то пористость материалов можно считать равной. Тогда при равномерном сопротивлении композитов агрессивным воздействиям чем меньше начальный показатель свойства, тем медленнее происходит его снижение. Результаты экспериментального исследования применительно к композитам составов № 1 и № Т3, приведенные на рисунке 5.3, подтверждают эту закономерность.

Результаты исследования составов № 1, 3, 4, 5 и 6 приведены в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г. Состав № 4 – это песчаный бетон нового поколения с ГП и КМ (каменная мука) и малым расходом цемента; состав № 5 – это песчаный бетон нового поколения с ГП и КМ и микрокремнеземом (МК); состав № 6 – это песчаный бетон переходного поколения с ГП. Диаграммы, показывающие изменения коэффициентов твердости от времени для этих составов, приведены на рисунке 5.4.

Из всех составов композитов, приведенных в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г, композит состава № 5 имеет самое большое количество составляющих компонентов, самый высокий начальный показатель твердости (9 746,86 МПа) и низкое по сравнению с другими наполненными композитами водоцементное отношение (0,475), т. е. согласно приведенным ниже рассуждениям налицо факторы более интенсивного снижения показателя твердости, о чем и

свидетельствует рисунок 5.4. Конечное значение этого показателя твердости составляет 0,255 33, что является самым низким из полученных в эксперименте. При этом высокий начальный коэффициент твердости свидетельствует о том, что наличие тонкомолотых компонентов обуславливает заполнение порового пространства композита составляющими их веществами и продуктами взаимодействия и уменьшает средний размер пор, но не приводит к их полной кольтматации, поскольку сопротивление материала агрессивному воздействию незначительно.

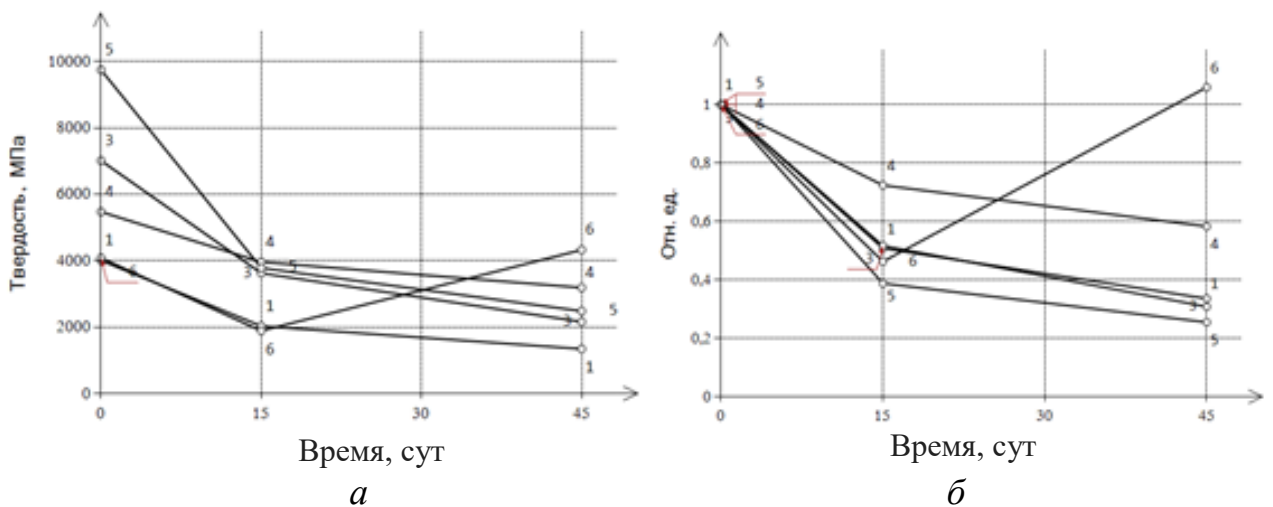


Рисунок 5.4 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, 3, 4, 5, 6 в зависимости от длительности экспонирования:
а – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Композит состава № 4 также содержит микронаполнитель и в связи с этим может уплотняться. Однако он получен из смеси с самым высоким в эксперименте водоцементным отношением (0,6), что приводит к уменьшению количества микропор. Кроме того, начальный показатель его твердости примерно в 1,8 раза меньше, чем подобный показатель состава № 5. В результате имеем характеристики материала, приводящие к более медленному снижению показателя твердости в сравнении с композитом состава № 5. Конечное значение коэффициента твердости составляет 0,583 23, что в 2,3 раза выше, чем у композита состава № 5.

Песчаный композит состава № 6 не содержит микронаполнители, его водоцементное отношение занимает промежуточное значение между такими

же показателями композитов составов № 4 и № 5. Первоначальный показатель микротвердости примерно такой же, как у композита состава № 1 (см. таблицу Г.1 приложения Г). Очевидно, что изменение показателя твердости композита во время циклического воздействия положительных и отрицательных температур должно соответствовать этим факторам, что и наблюдается после 15 циклов воздействия среды. Композит теряет твердость примерно на 54 % (см. рисунок 5.4). Однако по мере дальнейшего испытания происходит восстановление и даже превышение на 6 % начального показателя твердости. Поскольку закономерность изменения твердости данного композита в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур является исключением (см. таблицы Г.1 и Г.2 приложения Г), то это требует самостоятельного рассмотрения и подтверждения, при необходимости с дополнительными исследованиями. Во всяком случае необходимо выяснить, какой фактор после 15 циклов воздействия переменной среды повлиял на дополнительное отвердевание композита.

Результаты исследования составов № 1, П1, П3 приведены в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г. Состав № П1 – это декоративный композит с пигментом железистоокисным красным; состав № П3 – с пигментом железистоокисным желтым. Диаграммы, показывающие изменения коэффициента твердости этих составов, приведены на рисунке 5.5.

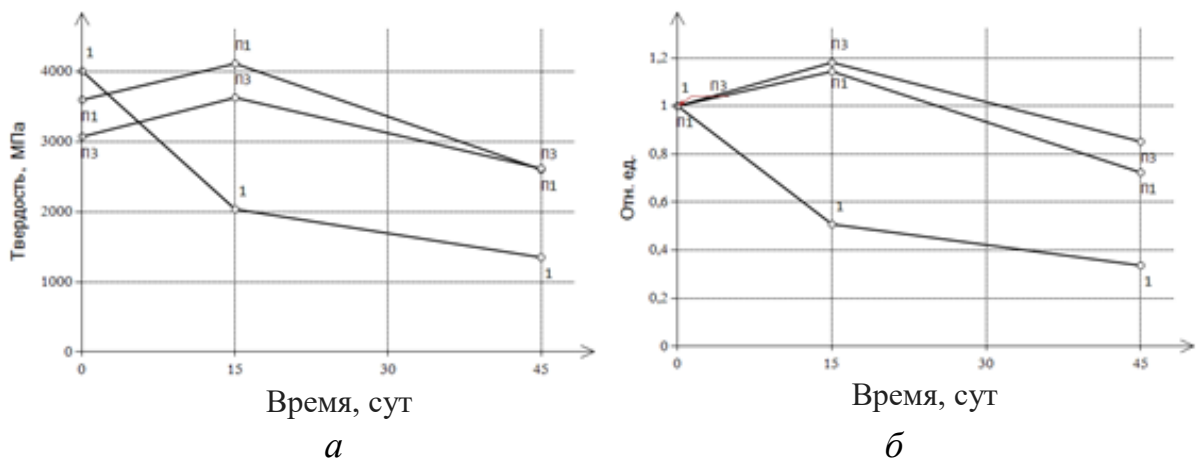


Рисунок 5.5 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, П1, П3 в зависимости от длительности экспонирования:
а – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Видно, что композиты составов № П1 и П3 в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур в течение 45 сут сохраняют высокие коэффициенты твердости, которые соответственно равны 0,72341 и 0,85194 при начальных показателях 3 600,11 и 3 074,22 МПа. Водоцементное отношение было равно 0,292 и 0,331. Показатели свидетельствуют о том, что изменение твердости композитов по мере воздействия должно быть замедленным. Можно также предположить, что часть пор, которые конденсируют влагу при охлаждении композита, будут кольматироваться пигментами. Нельзя исключить при воздействиях, наряду с разрушительными процессами, протекание позитивных, которые могут приводить к временному упрочению композитов [234]. В связи с этим изменения показателей твердости образцов составов № П1 и № П3 вполне объяснимы.

Осуществленные исследования подтверждают закономерность, приведенную в работе [234]. Чем больше возможное изменение характеристики свойства и меньше сопротивление этому изменению, тем оно больше за любой соответствующий промежуток времени, и наоборот. Исследованиями установлено также, что однородные по составу и коэффициентам линейного и объемного расширений цементные композиты, в которых при охлаждении в результате конденсации влаги не происходит критического заполнения микропор, являются более стойкими в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур. Кроме того, исследования дают основание считать, что с помощью площадей многоугольников, которые находятся под линиями изменения под воздействием среды характеристик свойства, можно оценивать оставшийся ресурс долговечности материалов и изделий.

5.2 Исследование стойкости цементных композитов в условиях циклического воздействия повышенной влажности и переменных температур

Цементные композиты во время эксплуатации могут подвергаться воздействию различных климатических факторов. Одним из важнейших свойств строительных материалов, и в частности цементных композитов, является их способность сопротивляться действию окружающей среды, которая оценивается коэффициентом стойкости (устойчивости) структуры и свойств физическим, химическим и другим воздействиям. Эти факторы могут действовать в различном сочетании. Есть и такие воздействия, когда можно считать, что один из факторов в течение суток остается постоянным, а второй меняется. Очевидно, что в данном случае задача по определению влияния составляющих окружающей среды на изменение механических свойств композитов упрощается.

Нами были исследованы композиты на цементной основе, выдержанные в условиях повышенной влажности и переменных положительных температур. Исследования выполнены, как и ранее, в четыре этапа: сравнивались результаты по составам цементного камня с различным водосодержанием и с введением гиперпластификатора (этап 1); цементным композитам, включающим песочные фракции, а также добавки микрокремнезема с каменной мукой (этап 2); цементным композитам на активированной воде затворения (этап 3); цементным композитам, имеющим в своем составе биоцидные добавки (этап 4).

Для композитов с различными добавками значения коэффициентов стойкости, как правило, заметно различаются. Коэффициент стойкости устанавливают по характеру изменения физико-механических и других свойств. В наших исследованиях стойкость оценивали по изменению твердости на поверхности образцов. Данный показатель напрямую связан с показателем прочности. Контрольные точки времени изменения свойств композитов фикс-

сировались через 15 и 45 сут испытаний. Начальная точка (ноль) соответствует контрольному показателю свойства.

В качестве объектов исследования рассматривались цементные композиты, составы которых приведены в таблицах 3.3–3.6. Образцы этих композитов подвергали термоциклическим испытаниям, методика которых приведена в главе 2. Для сопоставления композитов по коэффициентам стойкости целесообразно привести их к относительным значениям по сравнению с контрольным образцом перед началом экспонирования. Методика обработки экспериментальных данных математическим графическим методом приведена в главе 2. Контрольный образец композита обозначим как состав № 1, сравниваемые образцы – № 2, 3 и т. д. (см. таблицы 3.3–3.6).

Рассмотрим сначала композиты, основу которых составляет цементный камень (составы № 1 и № 2). Изменение показателей твердости композитов по мере выдержки в среде, а также значения площадей многоугольников, коэффициентов отношения и тангенсов углов приведены в таблицах Г.3 и Г.4 приложения Г. Видно, что у композита состава № 2, повысившего по мере испытания показатели твердости по сравнению с материалом состава № 1, значительно увеличилась площадь многоугольника.

Здесь и далее экспериментальные показатели определены за весь период экспонирования цементных композитов для каждого из составов.

Диаграммы изменения коэффициента твердости составов № 1 и № 2 показаны на рисунке 5.6.

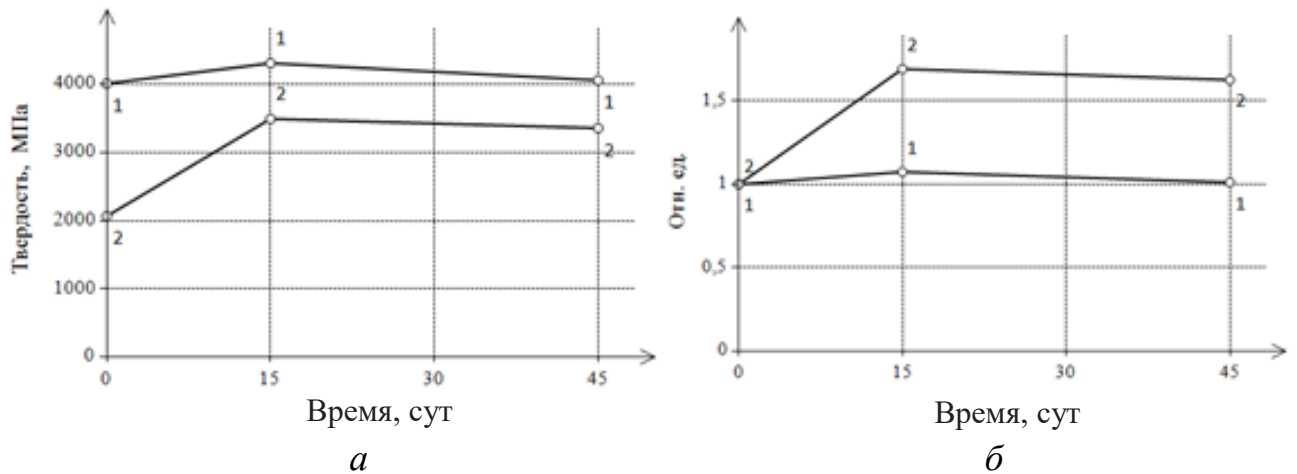


Рисунок 5.6 – Изменение коэффициента твердости композитов составов № 1 и № 2 от длительности экспонирования:

а – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Из таблиц Г.3 и Г.4 приложения Г и рисунка 5.6 следует, что по показателю твердости состав на основе теста нормальной густоты является более прочным, нежели состав с повышенным водосодержанием. В то же время при воздействии среды у состава с повышенным водосодержанием произошло увеличение рассматриваемого показателя. Это, по-видимому, объясняется в большей степени, чем для материала состава № 1, снижением поверхностной пористости образцов из-за общей тенденции уменьшения их поверхности за счет продолжения гидратации вяжущего, поверхностной карбонизации цементного камня и других процессов, способствующих уменьшению поверхностной энергии.

Рассмотрим составы № 1, 3, МЗ, ТЗ. Состав № 3 – это цементный камень из самоуплотняющейся цементной суспензии с гиперпластификатором, состав № МЗ – это цементный камень на активированной по режиму Э+М (3–3) воде затворения (шифр Э+М (3–3) означает, что вода затворения обработана электрическим током с плотностью $J_{\max} 22 \text{ А/м}^2$ в камере электрохимической активации и электромагнитным полем с $H_{\max} 75 \text{ кН/м}$ в камере электромагнитной активации), состав № ТЗ – это биостойкий композит с добавкой препарата «Гефлекс Универсальный». Результаты расчетов приведены в таблицах Г.3 и Г.4 приложения Г. Диаграммы, показывающие зависи-

мость изменения коэффициентов твердости от времени экспозиции для композитов рассматриваемых составов, приведены на рисунке 5.7.

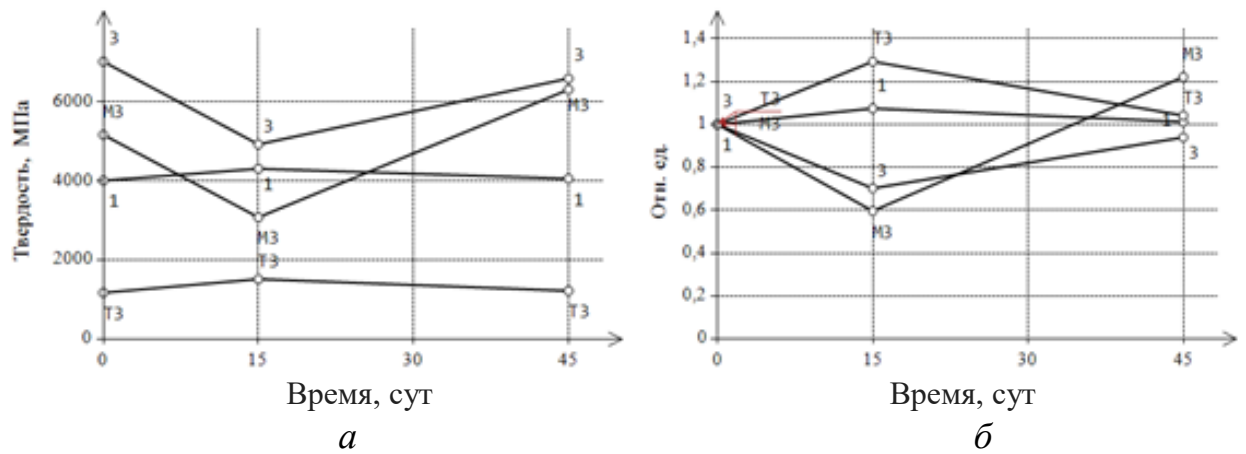


Рисунок 5.7 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, 3, М3, Т3 в зависимости от длительности экспонирования:
а – диаграмма абсолютных значений; б – диаграмма относительных значений

Сравнение результатов испытаний по абсолютным показателям свидетельствует о более высокой прочности составов с гиперпластификатором. В то же время следует отметить сохранение поверхностной твердости композита на основе теста нормальной густоты без пластифицирующих добавок (рисунок 5.7). Как и в предыдущем случае, повышение и сохранение твердости более выражено у менее твердого (прочного) композита, а соответственно более пористого. У изначально более твердого материала в начальное время выдержки происходит уменьшение твердости с последующим ее возрастанием.

Рассмотрим составы № 1, 3, 4, 5, 6. Состав № 4 – это песчаный бетон нового поколения с ГП и каменной мукой, состав № 5 – песчаный бетон нового поколения с МК и ГП; состав № 6 – песчаный бетон переходного поколения с ГП. Диаграммы, иллюстрирующие изменения коэффициентов твердости от времени выдержки, для композитов составов № 1, 3, 4, 5, 6 приведены на рисунке 5.8, а результаты расчетов – в таблицах Г.3 и Г.4 приложения Г.

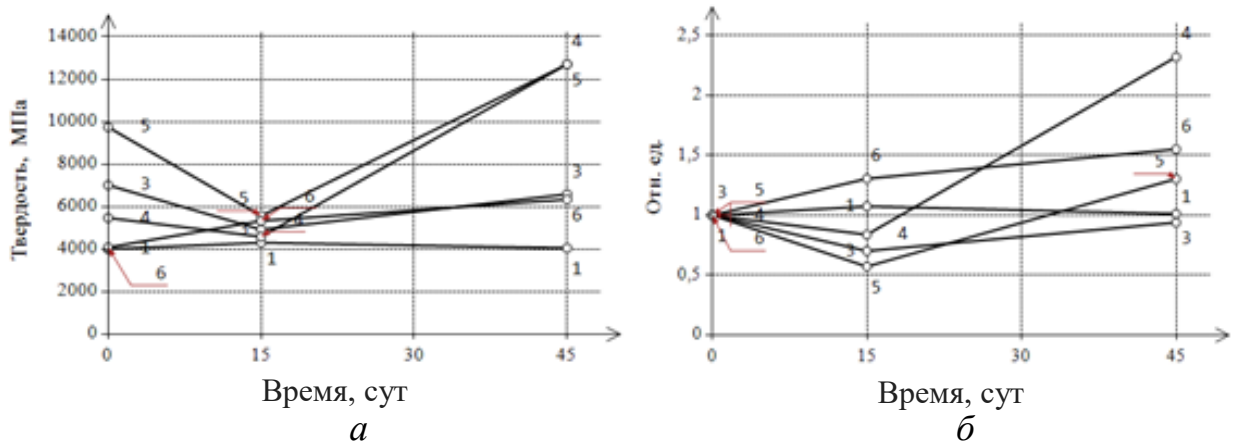


Рисунок 5.8 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, 3, 4, 5, 6 в зависимости от времени экспонирования:
a – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Сравнение между собой рассмотренных составов показывает достаточно высокие физико-механические свойства у материалов нового поколения, включающих одновременно с двумя фракциями кварцевого наполнителя гиперпластификатор, каменную муку и микрокремнезем. Однако, как и у композита состава № 3, имеющего также высокую начальную твердость, в первые дни выдержки наблюдается снижение твердости с последующим ее повышением.

Рассмотрим составы № 1, 5, 7, 8. Состав № 7 – песчаный бетон переходного поколения с ГП «Melflux». Состав № 8 – песчаный бетон переходного поколения с ГП «Хидетал 9γ». Результаты расчетов приведены в таблицах Г.3 и Г.4 приложения Г. Диаграммы, иллюстрирующие изменения коэффициентов твердости композитов от времени их выдерживания, для составов № 1, 5, 7, 8 приведены на рисунке 5.9.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что повышенные значения влажности и температуры приводят к более значительным изменениям свойств цементных композитов с добавкой ГП «Хидетал», чем у материалов с ГП «Melflux». В то же время начальная твердость значительно выше у материалов с гиперпластификатором «Хидетал». Очевидно, что композит с высокой твердостью в начальное время испытания в среде с повышенной влаж-

ностью и переменными положительными температурами (23–60 °С) теряет ее на 60 %, тогда как материал, имеющий показатель твердости в несколько раз меньше, не уменьшает его в течение всего периода испытания в этой же среде.

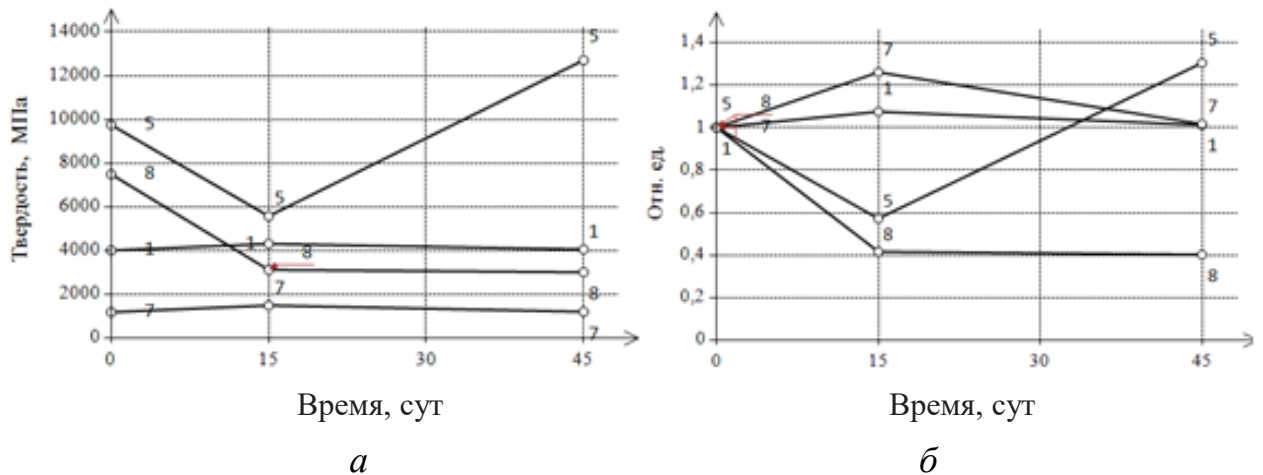


Рисунок 5.9 – Изменение коэффициента твердости составов № 1, 5, 7, 8 в зависимости от времени экспонирования:
a – диаграмма абсолютных значений; *б* – диаграмма относительных значений

Испытания образцов, приготовленных из составов с биоцидной добавкой и без нее, показали уменьшение твердости образцов с добавкой. При этом из результатов также видно, что изменения твердости у образцов обоих составов при выдержке в среде имеют примерно одинаковый характер. Первоначальные свойства материалов при воздействии среды практически не изменились. Уменьшения начальной твердости не наблюдается. Однако, как и в других случаях, материал, имеющий начальную твердость меньше, в первое время воздействия среды больше уплотняется.

Закономерностям изменения поверхностной твердости цементных композитов, приведенным в § 5.1 и § 5.2, можно найти объяснение из рассмотрения особенностей их отвердевания, приведенных в научной и учебной литературе [5, 20, 163, 234]. Приведем некоторые положения при отвердевании цементных композитов: темп упрочнения цементного композита в позднем возрасте уменьшается при повышении его прочности [20]; величина недобора прочности композита увеличивается при более высоких значениях

водоцементного отношения смеси [20]; карбонизация цементных композитов становится незначительной при относительной влажности, близкой к 100 %, потому что в микропорах происходит конденсация водяного пара и их диффузионная проницаемость снижается на несколько порядков [5]; карбонизация развивается тем быстрее, чем выше температура и менее плотен бетон, поскольку в этом случае возрастает количество пор, не заполненных конденсатом [163]; колебания температуры в оптимальных пределах при относительной влажности могут дополнительно способствовать образованию зародышей материала с последующим его упрочнением [234].

5.3 Исследование грибостойкости и фунгицидности цементных композитов в среде мицелиальных грибов

Исследования на грибостойкость и фунгицидность проводили в лабораторных условиях при T 29 °С и W 95 % по методике, приведенной в главе 2. Рассматривались составы цементных композитов с различными компонентами. Экспериментальные исследования проведены в несколько этапов. Цель исследований на первом этапе заключалась в установлении влияния на грибостойкость и фунгицидность водоцементного отношения, пластификаторов, пигментов, наполнителей, методов активации воды затворения, а на втором этапе – биоцидных добавок. Результаты испытаний, полученные на первом этапе исследований, приведены на рисунках 5.10 – 5.11.

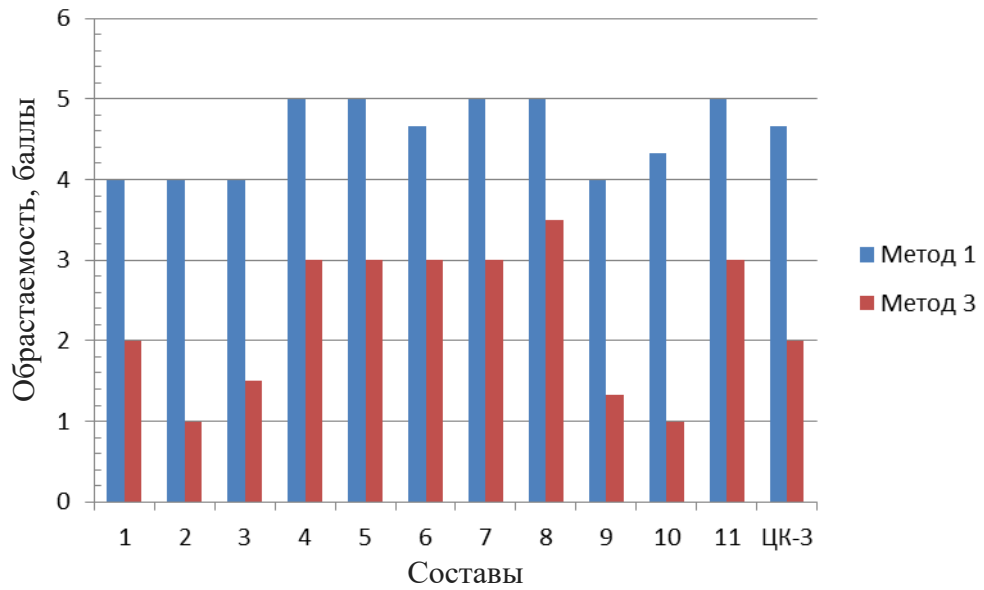


Рисунок 5.10 – Изменение обрастаемости мицелиальными грибами цементных композитов старого, переходного и нового поколений при испытании по методам 1 и 3

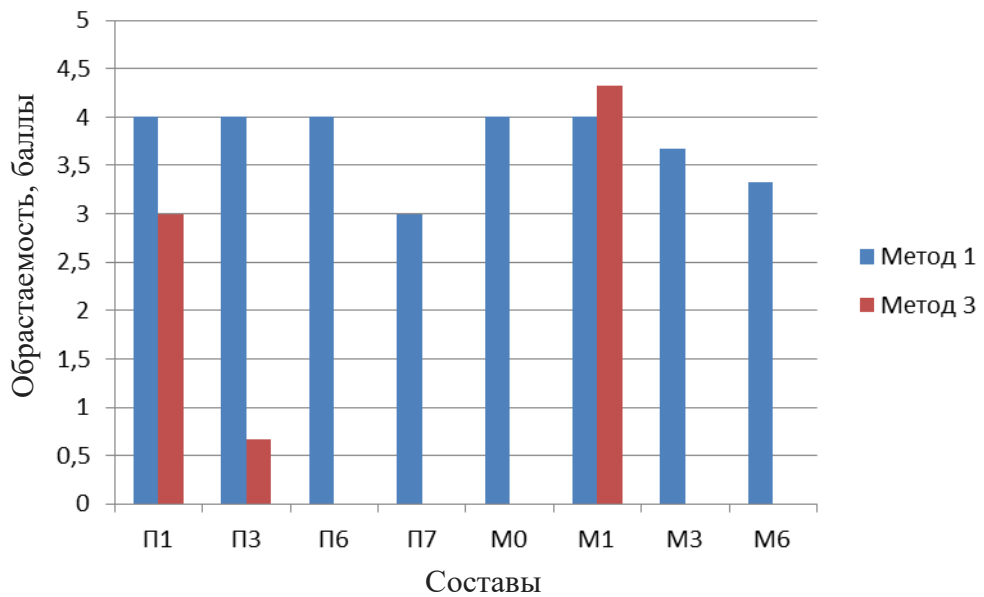


Рисунок 5.11 – Изменение обрастаемости мицелиальными грибами цементных композитов с добавлением пигментов и с применением активированной воды затворения при испытании по методам 1 и 3

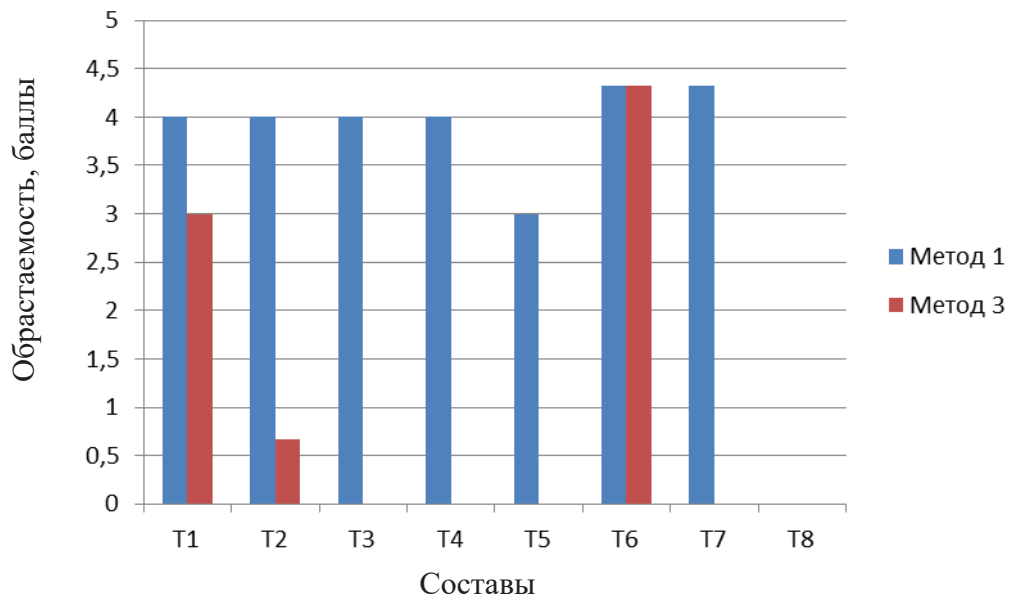


Рисунок 5.12 – Изменение обрастаемости мицелиальными грибами цементных композитов с биоцидными добавками при испытании по методам 1 и 3

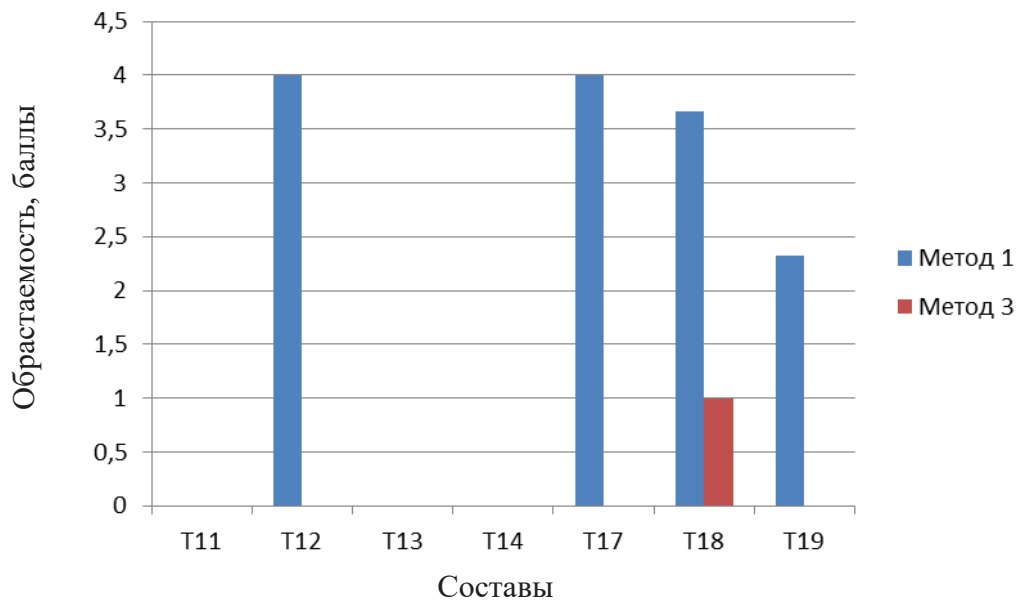


Рисунок 5.13 – Изменение обрастаемости мицелиальными грибами цементных композитов с добавкой смеси биоцида и пластификатора при испытании по методам 1 и 3

Рассмотрим показатели обрастаемости образцов из цементных композиций различного состава – № 1–11 (см. рисунок 5.10). Сравнение образцов из теста нормальной густоты, с высоким водосодержанием и с добавкой гиперпластификатора – соответственно составы № 1 и № 2 свидетельствует, что при испытании по методу 3 они продемонстрировали одинаковый результат – показатель обрастаемости равен 4 баллам. При испытании по методу 1, характеризующему грибостойкость материалов, лучший результат по-

казал состав с повышенным содержанием В/Ц по сравнению с составом на основе теста нормальной густоты. Обрастаемость данных материалов составляет соответственно 1 и 2 балла. Сравнение составов, отличающихся только видом пластификатора (№ 3 и № 10), показывает практически равные значения обрастаемости при испытаниях по методу 3 и лучшие показатели у составов с пластификатором «Хидетал» при испытании по методу 1 по сравнению с составом с добавкой «Melflux».

Сравнение образцов из песчаного бетона с включением различных пластификаторов («Melflux» или «Хидетал») показывает увеличение обрастаемости примерно на 1 балл при испытании как по методу 1, так и по методу 3. При этом нет никакой разницы, присутствует или нет молотый песок или микрокремнезем.

Значительный интерес для рассмотрения представляют составы, приготовленные на активированной воде затворения, а также с добавлением пигментов (см. рисунок 5.11). Видно, что режим активации оказывает влияние как на грибостойкость, так и на фунгицидность композиций. Если режимы активации воды Э+М (3–3) и Э+М (6–6) способствуют получению грибостойких составов, то применение активированной воды, приготовленной по режиму Э+М (1–3), приводит к большей обрастаемости материалов. При исследовании декоративных составов рассматривали образцы цементного камня, окрашенные пигментами зеленым глауконитовым, суриком железным и железистоокисными желтым и красным. Из рисунка 5.11 следует, что декоративные составы при наличии внешних загрязнений (метод испытания 3) имеют в основном одинаковый результат, как и контрольный, – обрастаемость составляет 4 балла, у материала же, окрашенного суриком железным, показатель обрастаемости меньше на один балл. При испытаниях по методу 1 грибостойкость составов с суриком железным, зеленым глауконитовым и железистоокисным желтым выше, чем контрольного состава и состава, окрашенного железистоокисным красным пигментом.

Из многочисленных исследований отечественных и зарубежных авторов следует, что одним из эффективных способов улучшения свойств цементных композитов является применение при их изготовлении комплексных добавок, состоящих из мелкого и тонкозернистого наполнителя [172, 178, 180, 200, 205, 208, 226, 230]. При их оптимальном соотношении достигается, наряду с улучшением упругопрочностных свойств, снижение пористости и повышение долговечности. На основании проведенного научного анализа отечественных и зарубежных работ в области создания цементных композиционных материалов выявлено, что наиболее предпочтительными являются составы, в которых в качестве мелких составляющих используются известняковые наполнители, а более крупных – кварцевые пески. Результаты проведенных исследований физико-механических свойств данных композитов приведены в таблице приложения Д и на графиках приложения Е.

Ниже приведены результаты испытаний грибостойкости и фунгицидности цементных композитов, наполненных порошками, полученными измельчением кварцевого песка и карбонатных пород – известняка речного, доломита горного, известняка органогенного, химический состав которых приведен в таблице приложения Ж.

Исследовались композиции, полученные на основе как порошков различной дисперсности, так и смесей кварцевого и карбонатного наполнителя. Исследования проведены с применением методов математического планирования эксперимента (использован симплекс-решетчатый план, предложенный Шеффе). Для выполнения эксперимента была реализована матрица в виде плана, состоящая из 10 опытов. Факторами варьирования являлись: X_1 – количество кварцевого порошка дисперсностью 3 100–3 300 см²/г; X_2 – количество карбонатного порошка дисперсностью 6 000–6 200 см²/г; X_3 – количество карбонатного порошка дисперсностью 9 000–9 200 см²/г.

Были изготовлены и испытаны образцы цементных композитов со 100% содержанием смеси наполнителей по отношению к цементу. Испыта-

ния проводились на образцах-призмах размером 1×1×3 см. Вначале определялись абсолютные значения грибостойкости и фунгицидности каждого состава, затем производился пересчет на относительные показатели по отношению к показателям обрастаемости образцов (методами 1 и 3) составов, наполненных только порошком кварцевого песка:

$$K_{\Gamma} = \Gamma_{\text{сн}} / \Gamma_{\text{кн}} , \quad K_{\Phi} = \Phi_{\text{сн}} / \Phi_{\text{кн}} ,$$

где K_{Γ} и K_{Φ} – относительные показатели грибостойкости и фунгицидности составов, наполненных кварцево-карбонатными порошками, по сравнению с кварцenaполненными; $\Gamma_{\text{сн}}$ и $\Gamma_{\text{кн}}$ – абсолютные показатели грибостойкости составов, наполненных соответственно кварцево-карбонатным и кварцевым наполнителями; $\Phi_{\text{сн}}$ и $\Phi_{\text{кн}}$ – абсолютные показатели фунгицидности составов, наполненных соответственно кварцево-карбонатным и кварцевым наполнителем. Результаты выполненных испытаний приведены в таблице приложения Ж.

На основании найденных уравнений регрессии (см. приложение Ж) были построены графики в виде линий равных значений K_{Γ} и K_{Φ} , представленные на рисунках 5.14–5.16.

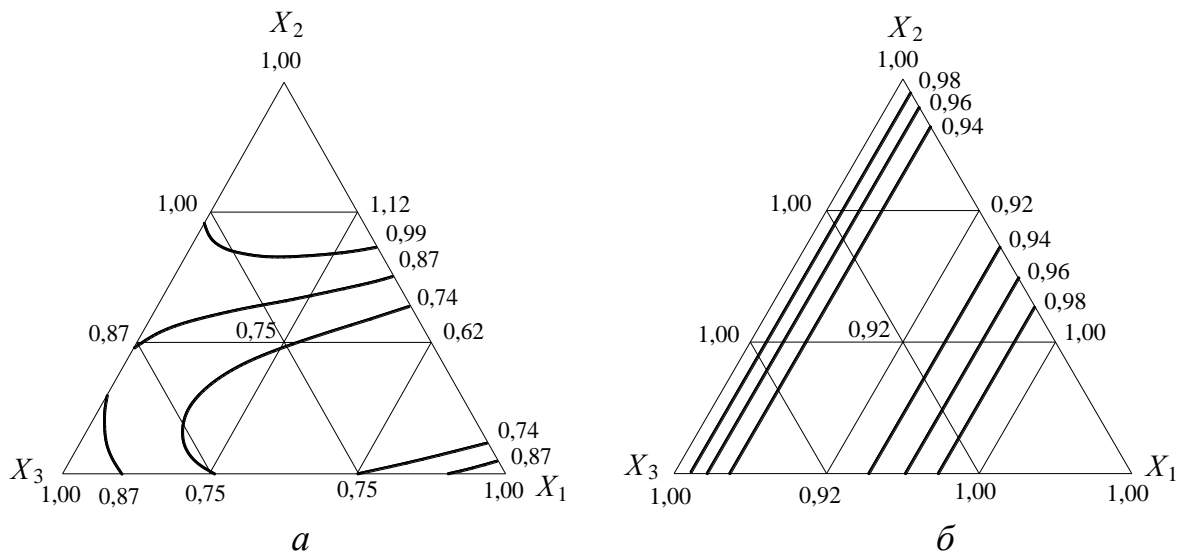


Рисунок 5.14 – Линии равных значений K_{Γ} (a) и K_{Φ} (б) цементных композитов, наполненных кварцевым песком и известняком речным

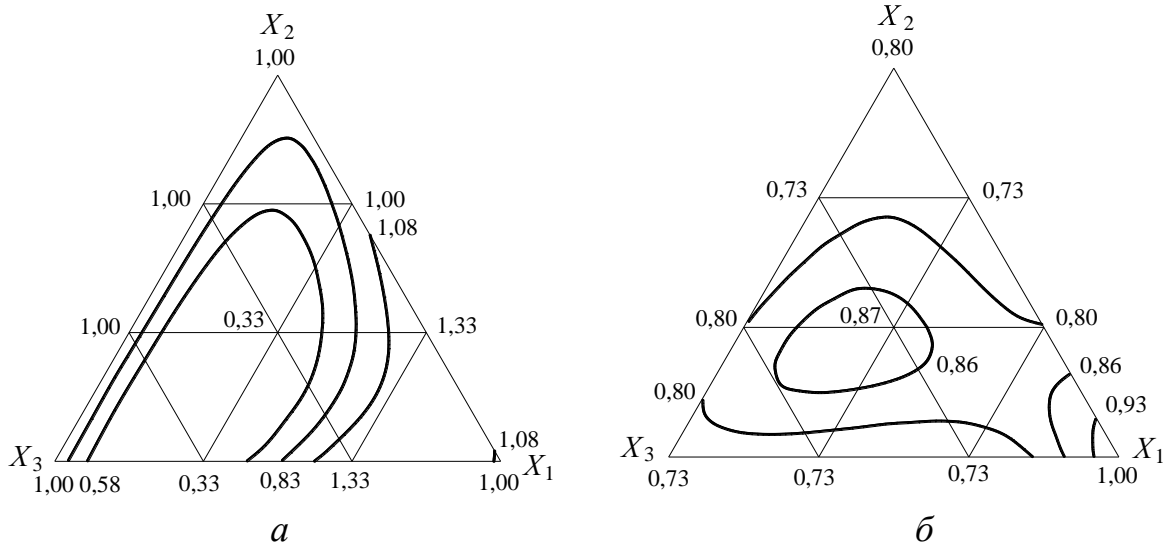


Рисунок 5.15 – Линии равных значений K_r (а) и K_ϕ (б) цементных композитов, наполненных кварцевым песком и доломитом горным

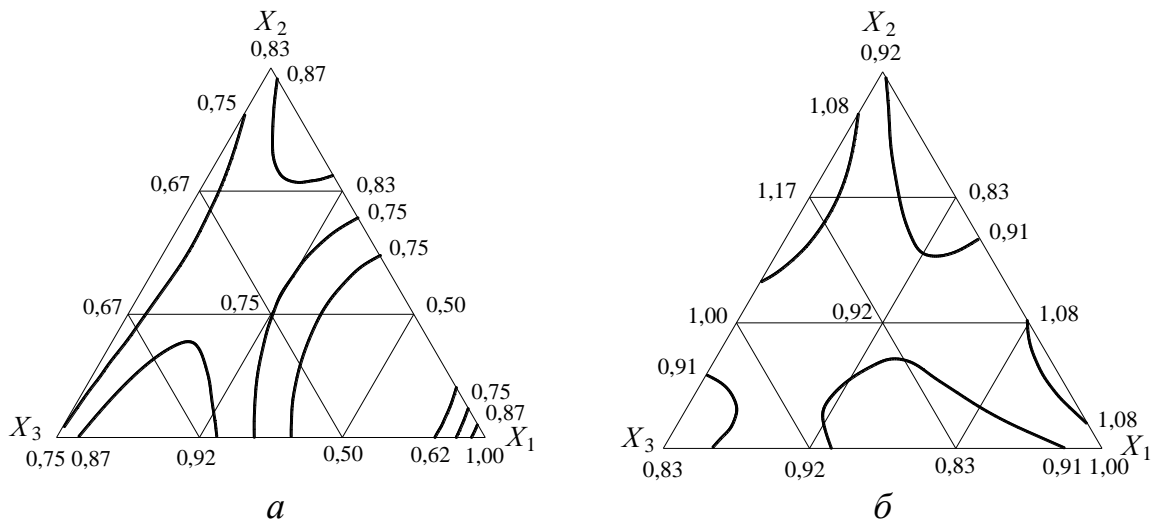


Рисунок. 5.16 – Линии равных значений K_r (а) и K_ϕ (б) цементных композитов, наполненных кварцевым песком и известняком органогенным

Графические зависимости показывают изменение показателей биостойкости составов отдельно с кварцевым, известняковым и доломитовым наполнителями, а также смесями кварцевого наполнителя с порошками речного известняка, доломита, органогенного известняка. Рассмотрение обрастаемости материалов, содержащих мононаполнители, показывает, что в меньшей степени обрастают мицелиальными грибами композиции, наполненные органогенным известняком. Этот же наполнитель, а также доломитовый приводят к большому повышению биостойкости композиций с бинарным наполнителем. Наблюдается снижение обрастаемости образцов с орга-

ногенным наполнителем при испытании по методу 1 на 50 %, а по методу 3 – на 27 %, при наполнении доломитом – соответственно на 67 и 27 %, известняком горным – на 38 и 8 %.

Результаты исследований показали, что рассмотренные составы, относящиеся к материалам старого, переходного и нового поколений, а также полученные с применением активированной воды затворения, практически не обладают фунгицидными свойствами. Эта задача эффективно решается с помощью фунгицидных добавок. В наших исследованиях в качестве таковых рассматривались: препараты на основе соединений гуанидина, меди, цинка, террастерил, террагрунт. Результаты испытания приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Обрастаемость мицелиальными грибами цементных композиций нанодобавками и биоцидными препаратами

Обозначение состава	Обрастаемость в баллах по методу		Фунгицидная зона, мм
	1	3	
1	2	3	4
R11	1	3	–
R12	0	0	2,0
R13	0	0	4,0
R14	0	0	6,0–8,0
R15	0	0	2,0
R16	0	0	2,0-4,0
R17	0	0	6,0
ПГМ 61	1	2	–
ПГМ 62	0	0	5,0
ПГМ 63	0	0	7,0
ПГМ 64	0	0	10,0
ТШ 41	2	1–2	–
ТШ 42	0	2	–
ТШ 43	0	2	–
ТШ 44	0	2-1	–
ТШ 45	0	1	–
ТШ 51	2	2	–
ТШ 52	0	2	–
ТШ 53	0	2	–
ТШ 54	0	1–2	–
ТШ 55	0	1–2	–
МФ1	1	3	–
МФ2	0	3	–
МФ3	0	2	–
МФ4	0	2	–

Окончание таблицы 5.1

1	2	3	4
МФ5	0	1–2	–
МФ6	0	2–3	–
МФ7	0	2	–
УФ21	1	3	–
УФ22	0	3	–
УФ23	0	3	–
УФ24	0	3	–
УФ25	0	2	–
УФ26	0	1–2	–
УФ27	0	1–2	–
ДТ31	1	3	–
ДТ32	0	3	–
ДТ33	0	2–3	–
ДТ34	0	2–3	–
ДТ35	0	0	3,0
ДТ36	0	0	4,0
ДТ37	0	0	7,0–10,0

Все использованные добавки обусловили повышение биостойкости материалов. Препараты на основе меди и цинка привели к снижению обрабатываемости при испытании по методу 3 на 1 балл, а соединения на основе гуанидина придали фунгицидность составам. При этом более высокая эффективность достигается в случае использования порошкообразного полигексаметиленгуанидинстерата, при введении которого в количестве 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. портландцемента вокруг испытываемого образца образовалась фунгицидная зона с радиусом 5 мм, а увеличение количества добавки до уровней 1,0 и 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. вяжущего вызвало образование фунгицидной зоны, равной соответственно 7 и 10 мм.

Таким образом, доказана возможность повышения биостойкости цементных композитов посредством введения фунгицидных добавок – препаратов на основе гуанидина, медь- и цинксодержащих препаратов, а также композиционных добавок, содержащих пластификатор и биоцид. Важным является установление минимальной ингибирующей концентрации фунгицида (МКФ).

В результате проведенных исследований по оценке препарата «Тефлекс» по отношению к ряду плесневых грибов активных биодеструкторов строительных материалов установлено что фунгицидный эффект данного соединения зависит от вида грибов (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Фунгицидная активность препарата «Тефлекс»

Виды микромицетов	Минимальная ингибирующая концентрация, %	Зона ингибирования роста, мм
<i>Aspergillus niger</i>	5,0	6
<i>Aspergillus terreus</i>	1,0	2
<i>Chaetomium globosum</i>	1,0	20
<i>Penicillium chrysogenum</i>	1,0	4
<i>Penicillium cyclopium</i>	1,0	4

В таблице 5.2 приведены данные о минимальной ингибирующей концентрации препарата. Анализ полученных результатов показывает, что «Тефлекс Антиплесень» в концентрациях менее 5,0 % не одинаково подавляет рост мицелиальных грибов. В случаях, когда в биоповреждении строительных материалов участвуют представители *Aspergillus niger*, данный препарат нужно применять в концентрациях более 5,0 %, так как по отношению к этому грибу меньшие концентрации неэффективны.

Таким образом, выявление минимальной ингибирующей концентрации (МИК) – весьма важный момент в плане целенаправленного подбора биоцидных препаратов, предотвращающих биоповреждение конкретных строительных материалов. Зная, какие виды грибов принимают участие в процессе биоразрушений, мы можем рекомендовать наиболее эффективные средства защиты, уничтожающие конкретных биодеструкторов данного материала.

В этой связи проведены исследования по установлению видового состава микроорганизмов на образцах цементных композитов различного состава при их выдерживании в условиях воздействия солнечной радиации, солевого тумана, циклически действующих температур, влажностных сред на побережье Черного моря, в морской воде, а также старения в морской воде.

5.4 Выводы по главе 5

1. С помощью механических, физико-химических и математических методов, а также компьютерных технологий изучено поведение образцов цементных композитов в процессе экспонирования в лабораторных условиях, при воздействии циклически действующих положительных и отрицательных температур, повышенной влажности, переменных температур, биологических агрессивных сред.

2. Устойчивость (стойкость) структуры композитов предложено оценивать по величине площади многоугольника, полученного в результате кусочно-линейной интерполяции точек экспонирования, коэффициенту отношения и тангенсу угла, которые были введены в главе 2. Исследования показали, что с помощью площадей многоугольников, которые находятся под линиями изменения под воздействием среды характеристик свойства, можно оценивать оставшийся ресурс долговечности материалов и изделий. При равенстве площадей следующим показателем служит коэффициент отношения, определяющий близость к идеализированному прямоугольнику для устойчивых свойств материалов. И, наконец, тангенс угла наклона экспериментальной прямой на последнем участке относительно оси абсцисс – времени экспонирования исследуемых составов композитов характеризует скорость изменения характеристики свойства на конечном этапе действия среды.

3. При исследовании стойкости композитов в условиях воздействия положительных и отрицательных температур выявлено, что однородные по составу и коэффициентам линейного и объемного расширения цементные композиты, в которых при охлаждении в результате конденсации влаги не происходит критического заполнения микропор, являются более стойкими в условиях циклического воздействия положительных и отрицательных температур.

4. При исследовании стойкости композитов в условиях воздействия повышенной влажности и переменных положительных температур установле-

но, что повышение и сохранение твердости менее твердых материалов в начальное время действия среды связано с их большей потенциальной возможностью упрочняться, а соответственно повышать поверхностное отверждение.

5. Исследована биостойкость цементных композитов в стандартной среде мицелиальных грибов. Выявлено влияние на грибостойкость и фунгицидность водоцементного отношения, вида суперпластификаторов, пигментов, наполнителей, методов активации воды затворения, биоцидных добавок. Установлено, что порошково-активированные бетоны обладают грибостойкими свойствами, но подвержены биоповреждениям в условиях присутствия различных загрязнений.

6. Получены грибостойкие и фунгицидные композиты при введении в их составы известняковых наполнителей и биоцидных соединений. Большую грибостойкость показали составы, наполненные органомным известняком, а так же на основе смесей данного наполнителя или доломита с кварцевым порошком, а большую фунгицидность обеспечило введение порошкообразного полигексаметиленгуанидинстеарата.

7. Основываясь на полученных результатах можно на предварительном этапе исследования строительных материалов и конструкций на предмет обнаружения биоповреждений необходимо исследовать видовой состав микроорганизмов-биодеструкторов, что нами и было сделано в диссертационной работе. Знание видового состава микроорганизмов-биодеструкторов позволит наиболее оптимально подобрать биоцидную добавку к строительным материалам, предотвращающую процесс их биоповреждений.

6 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАСТАЕМОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ-БИОДЕСТРУКТОРАМИ ПРИ ЭКСПОЗИЦИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ И НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ

6.1 Исследование обрастваемости композитов в морской воде

В обзорной главе показано, что, наряду с физико-химическими процессами, воздействующими на конструкции морских сооружений, при их эксплуатации в морской воде на материалах заселяются микроскопические организмы – в большей степени бактерии и в меньшей мицелиальные грибы. В проведенных нами исследованиях, осуществленных на базе Геленджикского испытательного центра климатических испытаний, оценивалась обрастваемость образцов цементных композиций различного состава микроорганизмами при выдерживании в морской воде. В качестве объектов исследований служили цементный камень, тонкозернистые и мелкозернистые композиции. Эти составы по содержанию, как и в предыдущих исследованиях, отвечали общей методологии: композиты старого, переходного и нового поколений. Рассматривались следующие составы: цементный камень из теста нормальной густоты (состав № 1); цементный камень с повышенным водосодержанием (состав № 2); цементный камень из теста нормальной густоты с добавлением суперпластификатора (состав № 3); цементный камень из композиции, образованной с добавлением тонкодисперсного наполнителя (состав № 4); цементный камень из композиции, образованной с добавлением суперпластификатора и тонкодисперсного наполнителя (состав № 5); мелкозернистые композиции на основе кварцево-известнякового наполнителя (состав № 6). Исследуемыми характеристиками являлись: общее количество микроорганизмов и состав микрофлоры на цементных композитах. Для их определения использовали количественный метод, описанный в главе 2.

На первом этапе изучалась обрастваемость составов старого, переходного и нового поколений. Результаты испытаний приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Видовой состав микроорганизмов и микрофлора на образцах цементных композитов после выдерживания в морской воде

Номер состава	Содержание компонентов, мас. ч.	Общее количество бактерий, КОЕ/мл	Общее количество грибов, КОЕ/мл	Микрофлора
1	Цемент – 100 Вода – 26,7	30	–	Актинобактерии
2	Цемент – 100 Вода – 35	100	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>
3	Цемент – 100 Melflux 1641F – 0,9 Вода – 43	0	–	–
4	Цемент – 100 Микрокварц – 82,5 Песок фр. 0–0,63 мм – 206,5 Песок фр. 0,63–2,5 мм – 176 Melflux 1641F – 0,9 Вода – 60	10	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>
5	Цемент – 100 Микрокварц – 75 Микрокремнезем – 10 Песок фр. 0–0,63 мм – 177,5 Песок фр. 0,63–2,5 мм – 197,5 Melflux 1641F – 0,9 Вода – 47,5	20	–	Грамотрицательные палочковидные неспорообразующие бактерии, грамположительные бактерии рода <i>Sarcina</i>
6	Цемент – 100 Песок фр. 0–0,63 мм – 206,5 Песок фр. 0,63–2,5 мм – 176 ГП Melflux 1641F – 0,9 Вода – 60	980	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии, грамположительные палочковидные бактерии, заключенные в чехлы
7	Цемент – 100 Микрокварц – 82,5 Песок фр. 0–0,63 мм – 206,5 Песок фр. 0,63–2,5 мм – 176 Хидетал 9γ – 1,2 Вода – 56	0	–	–
8	Цемент – 100 Фортрайс TM Стронг – 1,51 Вода – 26,1	30	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>
9	Цемент – 100 Хидетал 9γ – 1,51 Вода – 28,9	740	–	Грамположительные кокки рода <i>Staphylococcus</i>

Проведем анализ видового состава микроорганизмов и интенсивности их роста на поверхности рассмотренных цементных композитов. Из таблицы 6.1 видно, что на образцах цементного камня мицелиальные грибы не обнаружены, заселяются только различные виды бактерий. Так, на образцах из теста нормальной густоты обнаружены актинобактерии, а на образцах из цементного камня, изготовленного с увеличенным количеством воды затворения, – бактерии рода *Bacillus*. Причем общее количество бактерий в смыве в первом случае составило 30 КОЕ/мл, а во втором – 100 КОЕ/мл. Значительный интерес представляют составы, содержащие супер- и гиперпластификаторы. Лучший результат показали образцы на основе цементной композиции, содержащей добавку гиперпластификатора «Melflux 1641F». Применение других пластификаторов привело к интенсивному обрастанию поверхности материалов бактериями. Так, на образцах с добавкой суперпластификатора «Фортрайс™Стронг» обнаружены бактерии рода *Bacillus* в количестве 30 КОЕ/мл, а в случае использования отечественного гиперпластификатора «Хидетал 9γ» выявлены грамположительные кокки рода *Staphylococcus* в количестве 740 КОЕ/мл.

Природа наполнителя по-разному влияет на обрастаемость цементных композитов. Наибольшее обрастание обнаружено на образцах, изготовленных из составов, содержащих кварцевые пески двух фракций. На них выявлены бактерии рода *Bacillus*, актинобактерии и грамположительные палочковидные бактерии, заключенные в чехлы, в количестве 980 КОЕ/мл. Введение микрокварца способствовало увеличению бактерицидности цементных композитов. В этом случае на образцах бактерии не выявлены. Добавление в этот же состав микрокремнезема привело к заселению образцов грамотрицательными палочковидными неспорообразующими бактериями и грамположительными бактериями рода *Sarcina* в количестве 20 КОЕ/мл. Как показали результаты исследования, обрастаемость материалов бактериями снижается при использовании наполнителей микроразмерного уровня.

Состав микронаполнителей определяется его природой и количественным содержанием. Поэтому на следующем этапе рассматривались составы, наполненные черной и белой сажей, в качестве которых использовались «Техуглерод П-803» и порошок марки БС-100.

Составы композиций и результаты исследований приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Общее количество микроорганизмов и микрофлора на образцах из цементного камня и тонкодисперсной цементной композиции

Номер состава	Содержание компонентов, мас. ч.	Общее количество бактерий, КОЕ/мл	Общее количество грибов, КОЕ/мл	Микрофлора
1	Цемент – 100 Вода – 25	40	10	Бактерии родов <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium</i> , плесневый гриб рода <i>Alternaria</i>
2	Цемент – 100 Melflux PP100 – 0,6 Вода – 21	10	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии
3	Цемент – 100 Наполнитель «Техуглерод П-803» – 30 Вода – 117	80	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>
4	Цемент – 100 Наполнитель БС-100 – 30 Вода – 121	50	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , палочковидные грамположительные неспорообразующие бактерии
5	Цемент – 100 Наполнитель «Техуглерод П-803» – 30 Melflux PP100 – 0,6 Вода – 91	40	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии
6	Цемент – 100 Наполнитель БС-100 – 30 Melflux PP100 – 0,6 Вода – 112	240	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , палочковидные грамположительные неспорообразующие бактерии

Введение в состав цементного композита наполнителя «Техуглерод П-803» и пластификатора «Melflux PP100» не приводит к увеличению общего количества бактерий в исследуемых образцах. Оно было незначительным и составило 10 – 80 КОЕ/мл.

Раздельное введение в состав цементного композита наполнителя БС-100 и пластификатора «Melflux PP100» не вызывает увеличения общего количества бактерий в исследуемых образцах. Оно составило 40–50 КОЕ/мл. При совместном введении в композит белой сажи и пластификатора общее количество бактерий в смыве составило 240 КОЕ/мл.

В композите с добавлением наполнителя БС-100 также обнаружены палочковидные грамположительные неспорообразующие бактерии, с включением пластификатора «Melflux PP100» – мелкие палочковидные грамотрицательные бактерии. Плесневые грибы в исследуемых композитах не обнаружены.

Во всех образцах выявлены грамположительные спорообразующие бактерии рода *Bacillus*, вызывающие большой интерес микробиологов по причине повсеместного распространения представителей этого рода и необычной устойчивости их спор к химическим и физическим агентам. Покоящиеся споры показывают невероятную долговечность и могут быть обнаружены фактически в любом типе среды обитания на Земле. Согласно литературным данным, клетки бацилл могут составлять до 20 % общей численности гетеротрофной микрофлоры морской воды [223, 263]. Более высокая их численность характерна для прибрежных вод, причем она возрастает с увеличением температуры и глубины и уменьшается с удалением от берега. Это, по видимому, обусловлено «вымыванием» почвенных бактерий в море. В последние годы из морской воды выделены сотни штаммов бактерий рода *Bacillus* [269, 277]. Они обладают высокой ферментативной активностью и могут являться биодеструкторами некоторых материалов.

В контрольном образце обнаружены грамположительные спорообразующие бактерии рода *Clostridium*, которые также могут являться представителями микрофлоры морской воды.

В композитах с добавлением пластификатора «Melflux PP100» обнаружены актинобактерии. Актиномицеты являются важным компонентом морского микробного сообщества и перспективным источником получения биологи-

чески активных веществ [150]. Они характеризуются высокой ферментативной активностью и могут вызывать биоповреждения различных материалов.

Мицелиальные грибы в исследуемых пробах практически не встречаются. Получены единичные темноокрашенные колонии плесневого гриба рода *Alternaria* в контрольном образце. При микроскопировании обнаружены характерные для данного микромицета многоклеточные темноокрашенные конидии булабовидной вытянутой формы, сидящие цепочками или одиночно на слаборазвитых конидиеносцах. Грибы рода *Alternaria* являются биоде-структорами и могут вызывать биоповреждения материалов.

На третьем этапе рассматривались составы, содержащие карбонатные наполнители. Результаты исследований приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Общее количество микроорганизмов и микрофлора на образцах мелкозернистых цементных композиций

Номер состава	Содержание компонентов, мас. ч.	Общее количество бактерий, КОЕ/мл	Общее количество грибов, КОЕ/мл	Микрофлора
1	2	3	4	5
7	Цемент – 100 Кварцевый песок ($S_{уд}$ 3 100–3 300 см ² /г) – 100 Вода – 49	80	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии
8	Цемент – 100 Известняк ($S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г) – 100 Вода – 43	20	10	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии, плесневые грибы рода <i>Penicillium</i>
9	Цемент – 100 Известняк ($S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г) – 100 Вода – 43	110	10	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , палочковидные грамположи- тельные неспорообразующие бактерии, плесневые грибы рода <i>Cladosporium</i>
10	Цемент – 100 Доломит горный ($S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г) – 100 Вода – 45	70	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>

Окончание таблицы 6.3

1	2	3	4	5
11	Цемент – 100 Доломит горный ($S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г) – 100 Вода – 47	80	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , актинобактерии
12	Цемент – 100 Известняк органогенный ($S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г) – 100 Вода – 40	500	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i> , бактерии рода <i>Clostridium</i>
13	Цемент – 100 Известняк органогенный ($S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г) – 100 Вода – 43	1240	–	Бактерии рода <i>Bacillus</i>

Согласно представленным данным, введение в состав композита известняка речного разной дисперсности не приводит к существенному увеличению общего количества бактерий в исследуемых образцах. Их общее количество в смыве было незначительным и составило 20–110 КОЕ/мл. Мицелиальные грибы в исследуемых пробах практически не встречаются. Получены единичные колонии плесневого гриба рода *Penicillium* в композите состава № 8 и плесневого гриба рода *Cladosporium* в композите состава № 9. Грибы этих родов являются биодеструкторами и могут вызывать биоповреждения материалов.

Введение в состав композита доломита горного не вызывает увеличения общего количества бактерий в исследуемых образцах. Оно составило 70–80 КОЕ/мл. Мицелиальные грибы в исследуемых пробах не обнаружены. Включение в состав композита известняка органогенного обуславливает увеличение общего количества бактерий в смывах с исследуемых образцов до 500 и 1 240 КОЕ/мл.

В образце состава № 12 обнаружены грамположительные спорообразующие бактерии рода *Clostridium*, которые, как уже было сказано выше, также

могут являться представителями микрофлоры морской воды. Плесневых грибов не выявлено.

Грамположительные спорообразующие бактерии рода *Bacillus* обнаружены во всех композитах. В исследованных образцах также обнаружены актинобактерии, являющиеся важным компонентом морского микробного сообщества и перспективным источником получения биологически активных веществ [285]. Они характеризуются высокой ферментативной активностью и могут вызывать биоповреждения различных материалов.

6.2 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов при экспозиции в воздушной среде на открытой площадке черноморского побережья

Строительные материалы и изделия подвергаются воздействию целого ряда факторов, тесно связанных с процессами, происходящими как вне помещений, так и внутри них. К числу таких факторов относятся: механические нагрузки, ветер, солнечная радиация, температурные колебания, жизнедеятельность насекомых и микроорганизмов, агрессивные вещества, находящиеся в воздухе, водяной пар, содержащийся во внутреннем воздухе здания. Под их воздействием, как правило, происходят деструктивные процессы в материалах различного типа. По климатическому районированию прибрежные участки черноморского побережья относятся к жаркому климату. В этих условиях температурные и влажностные колебания, солнечная радиация, солевой туман, атмосферные осадки определенным образом обуславливают изменение упругопрочностных свойств и цвета поверхности материалов и изделий. Влажный климат способствует усилению развития и размножения микроорганизмов.

В данном разделе диссертации приводится анализ видового состава микроорганизмов, выделенных с поверхности образцов, выдержанных на

площадке ГЦКИ в г. Геленджике в течение 5 и 24 месяцев. Результаты испытаний составов приведены в таблицах 6.4 и 6.5.

Таблица 6.4 – Видовой состав микроорганизмов, заселившихся на образцах цементных композитов после выдерживания на открытой площадке в течение 5 месяцев

Номер состава	Видовой состав микроорганизмов
Базовые составы композитов	
1	<i>Cladosporium elatum</i> – 8 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 7 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 6 к., <i>Fusarium moniliforme</i> – 2 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 4 к.
2	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 5 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 3 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 12 очагов мелких, <i>Fusarium moniliforme</i> – 3 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 2 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 2 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 2 к.
3	<i>Fusarium moniliforme</i> – 4 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 3 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 2 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 4 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 10 мелких колоний, <i>Penicillium nigricans</i> – 4 к.
4	<i>Chaetomium globosum</i> – 3 к., <i>Paecilomyces variotii</i> – 3 к., <i>Fusarium moniliforme</i> – 6 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 8 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 3 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 8 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 3 к.
4.1	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 5 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 7 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 18 очень мелких колоний, <i>Penicillium nigricans</i> – 4 к.
5	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 6 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 5 к., <i>Alternaria alternate</i> – 3 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 4 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 5 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 1 к.
6	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 3 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 5 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 4 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 3 к., <i>Paecilomyces variotii</i> – 2 к., <i>Botrysporium piluliferum</i> (на образце), <i>Cladosporium elatum</i> – 7 к.
8	<i>Botrysporium piluliferum</i> – 1 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 6 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 3 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 7 к., <i>Fusarium moniliforme</i> – 2 к., <i>Alternaria alternate</i> – 2 к.
9	<i>Fusarium moniliforme</i> – 3 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 2 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 7 к., <i>Aspergillus niger</i> – 1 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 1 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 3 к., <i>Alternaria alternate</i> – 4 к., <i>Aspergillus terreus</i> – 1 к.
10	<i>Fusarium moniliforme</i> – 5 к., <i>Verticillium tenerum</i> – 1 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 2 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 1 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 4 к., <i>Alternaria alternate</i> – 5 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 2 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 6 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 3 к.
Композиты с пигментами	
П1	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 4 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 3 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 2 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 4 к.
П3	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 2 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 2 к., <i>Alternaria solani</i> – 2 к., <i>Paecilomyces variotii</i> – 1 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 3 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 3 к., <i>Fusarium moniliforme</i> – 3 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 3 к., <i>Aspergillus oryzae</i> – 1 к.
П6	<i>Fusarium moniliforme</i> – 3 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 2 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 1 к., <i>Alternaria solani</i> – 1 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 3 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 7 к., <i>Trichoderma koningii</i> – 1 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 3 к.
П7	<i>Alternaria solani</i> – 1 к., <i>Chaetomium globosum</i> – 1 к., <i>Chaetomium dolichotrichum</i> – 2 к., <i>Fusarium moniliforme</i> – 5 к., <i>Fusarium avenacenum</i> – 1 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 12 к., <i>Penicillium nigricans</i> – 4 к., <i>Alternaria brassicae</i> – 4 к.

Продолжение таблицы 6.4

Композиты на активированной воде затворения	
M0	Cladosporium herbarum – 5 к., Chaetomium dolichotrichum – 4 к., Penicillium nigricans – 2 к., Alternaria brassicae – 4 к., Cladosporium elatum – 3 к.
M1	Cladosporium herbarum – 6 к., Chaetomium dolichotrichum – 2 к., Alternaria brassicae – 2 к., <u>Fusarium moniliforme</u> – 1 к.
M3	Chaetomium dolichotrichum – 2 к., Alternaria brassicae – 2 к., Aspergillus clavatus – 1 к., Penicillium nigricans – 4 к., Cladosporium elatum – 3 к.
M6	Aspergillus oryzae – 1 к., <u>Alternaria solani</u> – 1 к., Chaetomium dolichotrichum – 3 к., Penicillium nigricans – 3 к., Cladosporium elatum – 2 к., Chaetomium globosum – 1 к.
Композиты с биоцидными добавками	
T1	Chaetomium dolichotrichum – 5 к., <u>Fusarium moniliforme</u> – 4 к., Alternaria brassicae – 4 к., Cladosporium elatum – 7 к., Chaetomium globosum – 1 к., Penicillium nigricans – 3 к., Cladosporium herbarum – 3 к.
T2	Fusarium moniliforme – 7 к., Chaetomium dolichotrichum – 5 к., Cladosporium herbarum – 4 к., Alternaria alternate – 3 к., Alternaria brassicae – 3 к., <u>Fusarium avenacenum</u> – 1 к.
T3	<u>Fusarium avenacenum</u> – 2 к., Chaetomium globosum – 1 к., Chaetomium dolichotrichum – 4 к., Alternaria brassicae – 4 к., Cladosporium herbarum – 3 к., Cladosporium elatum – 4 к., <u>Alternaria solani</u> – 1 к.
T4	Chaetomium globosum – 2 к., Penicillium nigricans – 3 к., Alternaria solani – 2 к., Alternaria brassicae – 4 к., Fusarium moniliforme – 6 к., Cladosporium elatum – 12 к.
T5	Fusarium moniliforme – 4 к., Chaetomium dolichotrichum – 6 к., Penicillium nigricans – 4 к., Alternaria brassicae – 3 к., Alternaria alternate – 2 к., Cladosporium herbarum – 3 к., Cladosporium elatum – 14 к., Fusarium avenacenum – 2 к.
T6	Chaetomium dolichotrichum – 6 к., Chaetomium globosum – 2 к., Alternaria brassicae – 3 к., Cladosporium herbarum – 2 к., Fusarium moniliforme – 5 к., Fusarium avenacenum – 1 к., Alternaria alternate – 3 к., Cladosporium elatum – 4 к.
T7	Chaetomium dolichotrichum – 7 к., Fusarium moniliforme – 5 к., Chaetomium globosum – 2 к., Alternaria solani – 1 к., Penicillium nigricans – 6 к., Cladosporium elatum – 10 к., Cladosporium herbarum – 6 к., Fusarium avenacenum – 1 к.
T8	Chaetomium dolichotrichum – 6 к., Penicillium nigricans – 3 к., Alternaria brassicae – 3 к., Alternaria alternate – 4 к., Fusarium moniliforme – 4 к., Cladosporium elatum – 10 к., Penicillium claviforme – 3 к.
T17	Cladosporium elatum – 2 к., Penicillium nigricans – 3 к., Alternaria brassicae – 3 к., Chaetomium dolichotrichum – 3 к., Fusarium moniliforme – 5 к.
T18	Chaetomium dolichotrichum – 5 к., Fusarium moniliforme – 3 к., Alternaria alternate – 4 к., Alternaria brassicae – 5 к., Penicillium nigricans – 1 к., Cladosporium elatum – 4 к., Botrysporium piluliferum
Композиты с биоцидными и пластифицирующими добавками	
T9	Chaetomium globosum – 3 к., Chaetomium dolichotrichum – 4 к., Paecilomyces variotii – 3 к., Alternaria alternate – 3 к., Alternaria solani – 1 к., Fusarium moniliforme – 4 к., Penicillium claviforme – 3 к., Penicillium chrysogenum – 2 к., Cladosporium elatum – 5 к.
T12	Alternaria brassicae – 3 к., Fusarium moniliforme – 2 к., Penicillium nigricans – 3 к., Chaetomium dolichotrichum – 2 к., Cladosporium elatum – 2 к., Cladosporium herbarum – 1 к.
T19	Fusarium moniliforme – 2 к., Cladosporium herbarum – 4 к., Cladosporium elatum – 2 к., Alternaria solani – 2 к.
T13	Fusarium avenacenum – 3 к., Fusarium moniliforme – 3 к., Botrysporium piluliferum, Chaetomium dolichotrichum – 5 к., Alternaria brassicae – 5 к., Alternaria alternate – 6 к., Chaetomium globosum – 2 к., Cladosporium elatum – 3 к.

Окончание таблицы 6.4

T14	Aspergillus niger – 4 к., Paecilomyces variotii – 2 к., Aspergillus oryzae – 1 к., Fusarium moniliforme – 4 к., Chaetomium dolichotrichum – 6 к., Alternaria brassicae – 4 к., Cladosporium elatum – 5 к.
-----	---

Таблица 6.5 – Видовой состав микроорганизмов, заселившихся на образцах цементных композитов после выдерживания на открытой площадке в течение 24 месяцев

Номер состава	Видовой состав микроорганизмов
Базовые составы композитов	
1	Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Chaetomium dolichotrichum, Cladosporium elatum
2	Penicillium Chrysogenum, Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Alternaria solani
3	Alternaria dianthicola – 3 к., Fusarium moniliforme – 2 к., Alternaria alternata – 1 к., Chaetomium globosum – 1 к., Penicillium oxalicum – грибов мало.
4	Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Chaetomium globosum – 3 к., Paecilomyces variotii, Stachybotrys chartarum, Fusarium moniliforme – 2 к., Cladosporium elatum – 6 к.
4.1	Aspergillus terreus, Fusarium moniliforme, Alternaria pluriseptata, Alternaria dianthicola, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Fusarium moniliforme, Paecilomyces variotii – 1 к.
5	Chaetomium globosum, Aspergillus ustus, Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Alternaria solani, Fusarium moniliforme, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium oxalicum, Cladosporium elatum
6	Fusarium moniliforme, Chaetomium globosum, Stachybotrys chartarum, Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Cladosporium elatum
8	Cladosporium elatum, Cladosporium herbarum, Stachybotrys chartarum, Chaetomium globosum, Chaetomium dolichotrichum, Alternaria alternata, Alternaria pluriseptata, Penicillium nigricans
9	Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Chaetomium globosum, Fusarium avenaceum
10	Alternaria pluriseptata, Cladosporium elatum, Alternaria alternata, Chaetomium globosum, Cladosporium elatum, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium nigricans
Композиты с пигментами	
П1	Alternaria dianthicola, Fusarium moniliforme, Alternaria alternata, Alternaria solani, Penicillium claviforme – 1 к.
П3	Alternaria alternata, Alternaria solani, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium lanosum – 1 к., Fusarium moniliforme, Alternaria dianthicola – 1 к.
П6	Alternaria alternata, Alternaria dianthicola, Chaetomium globosum, Chaetomium dolichotrichum, Fusarium moniliforme, Cladosporium elatum – 2 к.
П7	Alternaria dianthicola, Alternaria alternata, Fusarium moniliforme, Chaetomium globosum
Композиты на активированной воде затворения	
M0	Penicillium Chrysogenum, Fusarium moniliforme, Chaetomium dolichotrichum, Alternaria alternata, Fusarium avenaceum, Penicillium lanosum
M1	Aspergillus terreus, Alternaria alternata, Alternaria dianthicola, Fusarium moniliforme, Chaetomium dolichotrichum.

Окончание таблицы 6.5

M3	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Penicillium Chrysogenum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>
M6	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Aspergillus niger</i> – 1 к., <i>Alternaria solani</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
Композиты с биоцидными добавками	
T1	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> – 2 к.
T2	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Penicillium Chrysogenum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Cladosporium elatum</i>
T3	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Alternaria brassicae</i>
T4	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
T5	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
T6	<i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Cladosporium elatum</i> – 3 к., <i>Paecilomyces variotii</i>
T7	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
T8	<i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Penicillium Chrysogenum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Botrysporium piluliferum</i>
T17	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> – 1 к., <i>Alternaria brassicae</i>
T18	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> – 1 к., <i>Alternaria solani</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Verticillium album</i>
Композиты с биоцидными и пластифицирующими добавками	
T9	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i>
T12	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria dianthicola</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>
T19	<i>Penicillium Chrysogenum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> – 1 к., <i>Alternaria solani</i>
T13	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Penicillium Chrysogenum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Anthrenus flavipes</i>
T14	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i>

На образце, приготовленном на основе теста нормальной густоты, заселились четыре вида грибов, из них два вида, относящихся к роду *Alternaria*, и по одному виду, которые относятся к родам *Chaetomium* и *Cladosporium* (*Alternaria dianthicola*, *A. alternate*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Cladosporium elatum*). Увеличение в составах водоцементного отношения способствовало росту числа заселившихся микроорганизмов в два раза. При этом исчез вид *Cladosporium elatum* и появились новые – *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium dolichotrichum*, *C. globosum*, *Alternaria solani*. При введении в составы пластификатора «Melflux 164 F» исчез вид *Penicillium chrysogenum*, причем,

как и в двух уже обозначенных составах, остались виды *Alternaria dianthicola* и *A. alternate* и появились новые – *Chaetomium globosum*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium oxalicum*. Применение цементной матрицы с пластификатором в сочетании с кварцевыми наполнителями различного зернового состава (состав № 4) привело к увеличению видового разнообразия заселившихся микроорганизмов – вместо пяти заселились семь видов. Причем появились новые виды (*Paecilomyces variotii* и *Stachybotrys chartarum*), которые отсутствуют в ненаполненных композитах. Замена пластификатора «Melflux» на «Хидетал» (состав № 8) значительно изменила видовой состав заселившихся грибов. Так, исчезли виды *Alternaria dianthicola*, *Fusarium moniliforme*, *Paecilomyces variotii* и появились новые – *Cladosporium herbarum*, *Alternaria pluriseptata* и *Penicillium nigricans*. Примечательно, что данные мицелиальные грибы заселились не на всех рассматриваемых композициях в данном эксперименте.

Добавление в состав с пластификатором «Melflux» микрокремнезема привело к тому, что исчезли виды *Paecilomyces variotii* и *Stachybotrys chartarum* и появились новые – *Chaetomium dolichotrichum*, *Penicillium oxalicum* и *Aspergillus ustus*.

Рассмотрим составы, содержащие биоцидные добавки. Нами изучены две партии составов, отличающихся между собой водосодержанием. Исследовали состав из теста с нормальной густотой (состав № T2) и с повышенным водосодержанием. Из анализа результатов исследования образцов из теста нормальной густоты следует, что введение биоцидной добавки «MultiDEZ Дезинфекант» увеличило количество видов с трех (*Alternaria dianthicola*, *A. alternate*, *Cladosporium herbarum*) до семи (*Alternaria alternate*, *A. solani*, *Cladosporium elatum*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium moniliforme*, *F. avenaceum*), причем исчез вид *Cladosporium herbarum* и появились новые – *Cladosporium elatum*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani*, *Fusarium moniliforme*, *F. avenaceum*. Добавление в составы биоцидной добавки «Тефлекс универсальный»

(состав № Т3) увеличило количество видов по сравнению с контрольным составом с трех (*Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Cladosporium herbarum*) до пяти (*Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Fusarium moniliforme*, *Alternaria brassicae*). При этом исчез вид *Cladosporium herbarum* и появились *Cladosporium elatum*, *Fusarium moniliforme* и *Alternaria brassicae*. На образцах состава № Т4, содержащего добавку «Ультрадез-Био», заселились виды *Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani* и *Fusarium moniliforme*. Причем по сравнению с контрольным составом исчезли *Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Cladosporium herbarum* и появились другие. Сравнение двух контрольных составов № Т1 и № Т5 показало, что повышение В/Ц привело к увеличению видового состава на три единицы (*Chaetomium dolichotrichum*, *Alternaria solani* и *Fusarium moniliforme*) с сохранением видов *Alternaria dianthicola*, *A. alternate* и *Cladosporium herbarum*.

Снижение количества воды затворения за счет введения пластификатора «Melflux» не уменьшило общего количества видов грибов. На образцах цементной композиции с пластификатором заселились новые виды – *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii* и *Fusarium avenaceum* и исчезли *Alternaria dianthicola* и *Cladosporium herbarum*. У образцов на составах № Т2 и № Т6 с добавкой «MultiDEZ Дезинфекант», отличающихся содержанием воды, появились два новых вида – *Alternaria dianthicola* и *Paecilomyces variotii*, а исчезли *Alternaria alternate*, *Penicillium chrysogenum* и *Fusarium avenaceum*.

При применении добавки «Тефлекс Универсальный» в составах № Т3 и № Т7 с повышенным водосодержанием появились новые виды – *Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum* и *Fusarium avenaceum*, а исчез вид *Alternaria brassicae*. В составах, в которых в качестве биоцидного препарата использован биоцид «Ультрадез-Био», изменений в видовом составе произошло больше: исчез вид *Chaetomium dolichotrichum* и появились *Alternaria*

dianthicola, *Penicillium chrysogenum*, *Paecilomyces variotii*, *Botrysporium piluliferum*.

Далее произведем анализ составов, содержащих одновременно гиперпластификатор и биоцидный препарат (составы № Т9, Т12, Т13, Т14, Т17, Т18, Т19). По сравнению с составом № Т9, на который заселились виды *Alternaria alternate*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani*, *Fusarium moniliforme*, *Paecilomyces variotii*, *Fusarium avenaceum*, два состава – № Т12 и № Т17 показали самые хорошие результаты – на образцах заселились соответственно грибы видов *Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Fusarium moniliforme* и *Alternaria alternate*, *Fusarium moniliforme*, *Alternaria brassicae*. Такие результаты показало сочетание гиперпластификатора с биоцидами «Ультрадез-Био» и «Тефлекс Антиплесень». Применение в смесях с гиперпластификатором биоцидных препаратов типа «MultiDEZ Дезинфекант» (состав № Т14) по сравнению с составом № Т13 привело к увеличению числа видов на два, а введение препарата «Тефлекс Универсальный», наоборот, к его уменьшению.

Составы № 17, 18 и 19 содержат биоцидную добавку «Тефлекс Антиплесень» в количестве 0,03 мас. ч. на 1 мас. ч. портландцемента. Они отличаются тем, что состав № 17 изготовлен на основе цементного теста нормальной густоты, № 18 – с повышенным содержанием воды, а № 19 дополнительно включает гиперпластификатор «Melflux 5581». Исследования показали, что на составе № 17 заселилось наименьшее количество мицелиальных грибов – соответственно *Alternaria alternate*, *Penicillium canescaens*, *Anthrenus flavipes*. Увеличение количества воды затворения в композиции привело к росту количества видов грибов с трех до пяти, причем по сравнению с контрольным составом № Т17 исчез вид *Anthrenus flavipes*, появились виды *Aspergillus terreus*, *Fusarium moniliforme* и *Anthrenus flavipes*. При добавлении в составы гиперпластификатора количество видов сохранилось на уровне трех. Появились такие новые виды, как *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus terreus*

и *Penicillium canescaens*, два из которых не обнаружены в контрольном составе № Т17.

Как видно из результатов испытаний, режимы активации воды затворения значительно влияют на видовой состав мицелиальных грибов, заселяющихся на поверхности образцов. Если на образцах контрольного состава обнаружены виды *Alternaria alternate*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenacenum*, *Penicillium lanosum*, то при режиме М1 исчезли грибы видов *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium avenacenum*, *Penicillium lanosum*, а появились *Alternaria dianthicola* и *Aspergillus terreus*. В случае использования режима М3 по сравнению с контрольным исчезли виды *Fusarium avenacenum* и *Penicillium lanosum*, но появился вид *Alternaria dianthicola*. Такое же сравнение режимов М6 с М0 показывает, что исчезли виды *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenacenum* и *Penicillium lanosum*, но появились *Alternaria dianthicola*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani* и *Aspergillus niger*.

При проведении комплексных исследований изучено также поведение окрашенных цементных композитов. Рассматривались составы с включением четырех пигментов: железистоокисного красного, железистоокисного желтого, зеленого глауконитового и сурика железного.

Результаты эксперимента показывают, что при введении пигмента общее количество заселившихся микроорганизмов увеличилось. Так, при использовании железистоокисного красного по сравнению с видами *Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Chaetomium dolichotrichum* и *Cladosporium elatum*, обнаруженными в контрольном образце (тесто нормальной густоты), в пигментированной композиции выделены виды *Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternate*, *Alternaria solani*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium claviforme*, т. е. исчезли виды *Chaetomium dolichotrichum* и *Cladosporium elatum*, но появились *Alternaria solani*, *Fusarium moniliforme* и *Penicillium claviforme*. При использовании других пигментов в видовом составе заселившихся микроорганизмов изменений произошло меньше. В случае применения железисто-

окисного пигмента по сравнению с контрольным составом исчез вид *Cladosporium elatum* и появились *Alternaria solani*, *Fusarium moniliforme* и *Penicillium lanosum*. При применении зеленого глауконитового пигмента сохранились все виды, которые обнаружались на контрольном составе, и появились новые – *Chaetomium globosum* и *Fusarium moniliforme*. При использовании железного сурика, как и в контрольном варианте, обнаружены четыре вида, но исчезли виды *Chaetomium dolichotrichum* и *Cladosporium elatum* и появились *Chaetomium globosum* и *Fusarium moniliforme*.

Интерес представляет обрастаемость цементных композитов, наполненных частицами наноразмерного уровня, которые, как правило, повышают пористость цементного камня, что в условиях повышенной влажности способствует росту водонасыщения материалов и большей поражаемости их микроорганизмами. В этой связи проведены испытания, направленные на выявление видового состава микроорганизмов на обычных и пластифицированных композициях, наполненных порошками белой и черной сажи. Результаты испытаний показывают, что увеличение водоцементного отношения в композициях приводит сначала к повышению степени заражения образцов мицелиальными грибами, потом к появлению бактерий и в итоге к угнетению грибов и интенсивному росту колоний бактерий. Это характерно для составов как с белой, так и с черной сажой. Сравнение составов № 1, 4 и 7 показывает, что введение гипер- и суперпластификаторов в малых количествах способствует уменьшению, а в больших – увеличению видового многообразия микроорганизмов на образцах цементного камня. Сравнение композиций, наполненных белой и черной сажой как с включением в состав пластификатора, так и без него способствует увеличению видового состава микроорганизмов, причем в большей степени в случае использования черной сажи.

По сравнению с ненаполненным цементным камнем как без включения, так и с включением гипер- и суперпластификаторов в небольшом количестве (до 0,3 % от массы цемента), на образцах которого в основном наблюдают

виды *Alternaria altenate*, *A. brassicae*, *A. dionthi*, *Fusarium moniliforme*, *Cladosporium elatum*, в случае использования в качестве наполнителя белой сажи на образцах отмечаются виды *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*, *Mucor corticola*, *Alternaria tenuissima*, *Verticillium tenerum*, *Fusarium avenaceum*, *Fusarium ambucinum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium herrarum*, а на образцах с черной сажей появляются *Chaetomium globosum*, *Fusarium avenaceum*, *Aspergillus niger*, *Penicillium claviforme*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Aspergillus clavitus*.

6.3 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов при экспозиции в воздушной среде под навесом черноморского побережья

Материалы и изделия, эксплуатируемые в условиях эксперимента, были подвержены колебаниям температуры, воздействию тумана, ветра, повышенной влажности. Данные факторы, особенно последний, являются благоприятными для жизнедеятельности микроорганизмов.

Видовой состав микроорганизмов, выделенных с поверхности образцов, приведен в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Видовой состав микроорганизмов, заселившихся на образцах цементных композитов после выдерживания в воздушной среде под навесом в течение 24 месяцев

Номер состава	Видовой состав микроорганизмов
Базовые составы композитов	
2	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Fusarium globosum</i> , <i>Aspergillus ustus</i>
3	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Rhizopus cohnii</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> + бактерии
4	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Cladosporium elatum</i>
4.1	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria solani</i>
5	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus ustus</i>

Продолжение таблицы 6.6

6	Chaetomium dolichotrichum, Aspergillus oryzae, Fusarium moniliforme, Aspergillus ustus, Alternaria brassicae, Chaetomium globosum, Cladosporium elatum, Aspergillus oryzae, Paecilomyces variotii
8	Chaetomium dolichotrichum, Penicillium nigricans, Alternaria brassicae, Aspergillus ustus, Fusarium moniliforme, Rhizopus cohnii
9	Chaetomium dolichotrichum, Alternaria alternata, Alternaria brassicae, Fusarium moniliforme, Aspergillus ustus, Chaetomium globosum
10	Mucor corticola, Chaetomium globosum, Alternaria brassicae, Alternaria alternata, Penicillium nigricans, Aspergillus ustus, Paecilomyces variotii, Chaetomium dolichotrichum, Cladosporium elatum
Композиты с пигментами	
П1	Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Alternaria alternata, Alternaria solani, Paecilomyces variotii, Aspergillus ustus
П3	Chaetomium dolichotrichum, Alternaria solani, Alternaria brassicae, Rhizopus cohnii, Aspergillus oryzae, Aspergillus ustus, Alternaria alternata, Paecilomyces variotii
П6	Alternaria solani, Alternaria alternata, Alternaria pluriseptata, Chaetomium dolichotrichum, Aspergillus ustus, Fusarium moniliforme, Paecilomyces variotii, Cladosporium elatum
П7	Cladosporium herbarum, Cladosporium elatum, Aspergillus ustus, Alternaria brassicae, Alternaria alternata, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Penicillium nigricans, Alternaria solani
Композиты на активированной воде затворения	
М0	Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Alternaria alternata, Alternaria solani, Paecilomyces variotii, Aspergillus ustus
М1	Chaetomium dolichotrichum, Alternaria solani, Alternaria brassicae, Rhizopus cohnii, Aspergillus oryzae, Aspergillus ustus, Alternaria alternata, Paecilomyces variotii
М3	Alternaria solani, Alternaria alternata, Alternaria pluriseptata, Chaetomium dolichotrichum, Aspergillus ustus, Fusarium moniliforme, Paecilomyces variotii, Cladosporium elatum
М6	Cladosporium herbarum, Cladosporium elatum, Aspergillus ustus, Alternaria brassicae, Alternaria alternata, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Penicillium nigricans, Alternaria solani
Композиты с биоцидными добавками	
Т1	Fusarium moniliforme, Cladosporium elatum, Alternaria brassicae, Penicillium nigricans, Aspergillus oryzae, Chaetomium dolichotrichum, Alternaria alternata
Т2	Cladosporium elatum, Alternaria brassicae, Chaetomium dolichotrichum, Aspergillus oryzae, Penicillium nigricans, Botrysporium piluliferum
Т3	Fusarium avenaceum, Penicillium nigricans, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Alternaria brassicae, Alternaria pluriseptata, Alternaria brassicae, Aspergillus ustus
Т4	Alternaria brassicae, Fusarium moniliforme, Penicillium nigricans, Chaetomium dolichotrichum, Chaetomium globosum, Cladosporium elatum, Alternaria pluriseptata, Aspergillus ustus
Т5	Alternaria brassicae, Chaetomium globosum, Chaetomium dolichotrichum, Fusarium moniliforme, Aspergillus oryzae, Cladosporium elatum, Alternaria pluriseptata, Aspergillus ustus
Т6	Alternaria brassicae, Aspergillus oryzae, Chaetomium globosum, Chaetomium dolichotrichum, Aspergillus ustus, Penicillium nigricans
Т7	Alternaria brassicae, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium nigricans, Chaetomium globosum, Alternaria solani, Fusarium moniliforme, Alternaria pluriseptata

Окончание таблицы 6.6

T8	<i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i>
T17	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium herbarum</i>
T18	<i>Alternaria solani</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Botrysporium piluliferum</i> , <i>Fusarium sambucinum</i>
Композиты с биоцидными и пластифицирующими добавками	
T9	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> – 2 к., <i>Cladosporium elatum</i> – 3 к., <i>Rhizopus cohnii</i>
T12	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Botrysporium piluliferum</i>
T19	<i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Fusarium sambucinum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Cladosporium elatum</i> – 4 к., <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
T13	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i>
T14	<i>Botrysporium piluliferum</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus ustus</i>

На образце из композитного теста нормальной густоты заселились шесть видов грибов. Увеличение водоцементного отношения привело к увеличению видового состава на две единицы (появились виды *Aspergillus oryzae* и *Aspergillus ustus*).

Сравнение результатов составов № 2 и № 3 показывает, что введение гиперпластификатора типа «Melflux» способствует уменьшению разнообразия мицелиальных грибов, заселяющихся на поверхности образцов. В этом случае исчезло пять видов грибов (*Aspergillus ustus*, *Alternaria pluriseptata*, *Aspergillus oryzae*, *Fusarium avenaceum*, *Fusarium globosum*, *Aspergillus ustus*) и появился один новый (*Rhizopus cohnii*). Сравнение составов № 3, 9 и 10, отличающихся типом суперпластификатора, показывает, что у композиций с применением СП «Фортрайс™ Стронг» и СП «Хидетал П-5» происходит увеличение разнообразия видового состава мицелиальных грибов, причем в большей степени при применении СП «Хидетал П-5». Так, с СП «Melflux»

выделены три вида грибов, с СП «Фортрайс™ Стронг» – пять (*Chaetomium dolichotrichum*, *Aspergillus ustus*, *Alternaria brassicae*, *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus ustus*, *Chaetomium globosum*), а в случае с СП «Хидетал П-5» – восемь видов (*Mucor corticola*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria brassicae*, *Aspergillus ustus*, *Fusarium globosum*, *Aspergillus ustus*, *Paecilomyces variotii*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Cladosporium elatum*). По сравнению с композицией № 3 у составов № 9 и 10 появились новые виды грибов – соответственно *Aspergillus ustus*, *Alternaria brassicae*, *Chaetomium globosum* и *Mucor corticola*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria brassicae*, *Aspergillus ustus*, *Fusarium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Cladosporium elatum*; исчезли соответственно *Rhizopus cohnii*, *Fusarium moniliforme*.

Сравнение образцов составов № 6 и № 5, относящихся к материалам соответственно переходного и нового поколений, различающихся тем, что во втором варианте, кроме кварцевого песка, в составах присутствуют молотый песок и микрокремнезем, показывает следующее. Во-первых, на единицу увеличилось общее количество видов мицелиальных грибов, во-вторых, исчез вид *Paecilomyces variotii* и появились новые виды – *Fusarium globosum* и *Alternaria solani*. Исключение микрокремнезема (состав № 4) привело к уменьшению видового разнообразия на две единицы. Появились новые виды – *Aspergillus ustus*, *Alternaria pluriseptata*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Cladosporium elatum*, исчезли *Fusarium moniliforme*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani*, *Alternaria brassicae*.

Большое влияние на разнообразие микроорганизмов, заселяющихся на поверхности цементных образцов, оказывает вид пигмента. Произошло увеличение количества видов по сравнению с образцом цементного камня, изготовленного из теста нормальной густоты. При введении пигментов в тесте нормальной густоты произошло увеличение водоцементного отношения. Очевидно, данное обстоятельство могло оказать влияние, наряду с химическим составом пигмента, на видовое разнообразие микроорганизмов. Если на цементном камне заселились виды *Fusarium moniliforme*, *Chaetomium doli-*

chorotrichum, *Aspergillus ustus*, *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium globosum*, то при введении пигмента железистоокисного красного количество видов осталось тоже, но исчезли *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium globosum*, и вновь появились *Alternaria solani*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii* и *Aspergillus ustus*. При применении пигмента железистоокисного желтого количество грибов увеличилось на два вида, но исчезли *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium globosum* и появились *Alternaria brassicae*, *Alternaria solani*, *Rhizopus cohnii*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus ustus* и *Paecilomyces variotii*. При введении пигмента зеленого глауконитового исчезли виды *Fusarium avenaceum* и *Fusarium globosum*, а появились *Aspergillus ustus*, *Paecilomyces variotii*, *Cladosporium elatum*. При использовании сурика железного количество видов увеличилось на три единицы, при этом исчезли *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata* и появились *Rhizopus cohnii*, *Cladosporium elatum*, *Aspergillus ustus*, *Alternaria brassicae*, *Chaetomium globosum*, *Alternaria solani*. Интересным фактом является то, что как в чистом цементном камне, так и в материалах со всеми изученными пигментами заселялись виды *Aspergillus ustus* и *Chaetomium dolichotrichum*.

Рассмотрим, какое влияние оказывает тип активации воды затворения. При активации с применением режимов Э+М (1–1) и Э+М (3–3) количество видов увеличилось до восьми вместо шести у контрольного образца, а при режиме Э+М (6–6) оно осталось равным шести. При активации по режиму Э+М (1–1) исчезли виды *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata* и появились *Paecilomyces variotii*, *Alternaria solani*, *Aspergillus ustus*, *Fusarium moniliforme*, *Rhizopus cohnii*, *Cladosporium elatum*. При активации с использованием режима Э+М (3–3) исчезли виды *Fusarium avenaceum* и *Alternaria pluriseptata*, но появились *Aspergillus oryzae*, *Alternaria brassicae* и *Aspergillus ustus*. При активации по режиму Э+М (6–6) исчезли виды *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus ustus*, *Fusarium avenaceum* и *Alternaria*

pluriseptata, но появились *Alternaria brassicae*, *Aspergillus oryzae* и *Fusarium moniliforme*.

Установлены зависимости изменения видового состава мицелиальных грибов, заселяющихся и развивающихся на материалах, содержащих биоцидные препараты. При проведении опытов в качестве биоцидов использовались «MultiDez Дезинфекант», «Тефлекс Универсальный», «Ультрадез-Био». Одновременно с установлением влияния биоцидов на обрастаемость композиций проверялось их действие в составах с высоким В/Ц и с применением пластификатора. Сравнение составов № Т1, Т2, Т3 и Т4 показывает, что включение в них биоцидных соединений приводит к изменению видового разнообразия микроорганизмов. Так, при введении добавки «MultiDez Дезинфекант» у образцов не обнаружены виды *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus ustus*, но появился вид *Botrysporium piluliferum*. Введение добавки «Тефлекс Универсальный» способствовало исчезновению видов *Fusarium moniliforme* и *Aspergillus oryzae* и появлению видов *Aspergillus ustus*, *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium moniliforme* и *Fusarium avenaceum*. При использовании добавки «Ультрадез-Био» (состав № Т4) исчезли виды *Chaetomium dolichotrichum* и *Aspergillus oryzae*, но появились *Alternaria pluriseptata*, *Chaetomium globosum* и *Aspergillus ustus*.

Что касается составов с повышенным водосодержанием, то из результатов их изучения видно, что повышение В/Ц в композициях с «MultiDez Дезинфекант» приводит к появлению видов *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium moniliforme*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus ustus* и исчезновению *Fusarium globosum* и *Botrysporium piluliferum*; в составах с добавкой препарата «Тефлекс Универсальный» появляются *Fusarium avenaceum* и *Aspergillus ustus*, в составах с «Ультрадез-Био» исчезли виды *Alternaria brassicae*, *Fusarium moniliforme*, *Alternaria solani* и появились *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*.

Сравнение по обрастаемости микроорганизмами образцов высоконаполненных составов № 13 и № 14, различающихся между собой тем, что по-

следний содержит биоцидную добавку «MultiDez Дезинфекант», показывает, что на обоих образцах заселились *Fusarium avenaceum*, *Alternaria pluriseptata*, *Alternaria brassicae*, *Aspergillus oryzae*, а отличительным признаком является появление на образцах без биоцида вида *Aspergillus oryzae* и с биоцидом – вида *Botrysporium piluliferum*.

Интересно рассмотрение обрастаемости композиций составов № Т17, Т18 и Т19, различающихся между собой водосодержанием, при включении биоцида (составы № Т17 и Т18) и одновременно биоцида и пластификатора (№ Т19). При повышении В/Ц с исчезновением видов *Alternaria pluriseptata*, *Fusarium globosum*, *Cladosporium elatum* появляются *Alternaria solani*, *Alternaria brassicae*, *Botrysporium piluliferum*, *Fusarium sambucinum*. Одновременное включение в состав и биоцида, и пластификатора по сравнению с составом без данных компонентов обуславливает появление новых видов – *Cladosporium elatum* и *Fusarium sambucinum* и исчезновение вида *Cladosporium herbarum*.

6.4 Определение видового состава микроорганизмов на поверхности образцов цементных композитов после старения в морской воде

Известно, что морская вода оказывает негативное воздействие на различные материалы. Согласно результатам, полученным ранее другими исследователями, в поверхностных слоях железобетонных изделий происходит изменение структуры и физико-механических свойств бетона. На конструкциях, находящихся в водной среде, развиваются бактерии, а при высыхании материалов они уступают место грибам. Очевидно, что подобное старение материала создает определенные условия для размножения или ингибирования роста мицелиальных грибов на воздухе.

После экспозиции в морской воде образцы выдерживались в течение 30 сут в летнее время на воздухе, после чего устанавливался видовой состав мицелиальных грибов, заселившихся на них. Результаты испытаний приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Видовой состав микроорганизмов, заселившихся на образцах цементных композитов, выдержанных в течение 2 недель на открытой площадке после старения в морской воде в течение 24 месяцев

Номер состава	Видовой состав микроорганизмов
Базовые составы композитов	
1	Penicillium oxalicum – 1 к., 6 к. бактерий
2	Penicillium canescens – 1 к., 14. к. бактерий
3	Fusarium moniliforme – 1 к., Penicillium claviforme – 1 к. бактерии
4	Penicillium chrysogenum – 1 к., Penicillium oxalicum – 5 к. очень мелкие+бактерии, Alternaria solani – 4 к., бактерии, грибы угнетены, слабо развиваются
4.1	Alternaria solani – 6 к. оч. мелких, Penicillium oxalicum – 8 к. оч. мелких, Aspergillus terreus – 2 к., Penicillium canescens – 2 к., Fusarium javanicum+бактерии. Грибы угнетены, медленно развиваются
5	Fusarium javanicum – 1 к., Chaetomium dolichotrichum – 1 к., Aspergillus sydowi – 2к., Penicillium oxalicum – 3 к.+20 к. бактерий
6	Penicillium oxalicum – 2 к. оч. мелких, Fusarium javanicum – 4 к., Fusarium moniliforme, грибы угнетены+бактерии
8	Penicillium chrysogenum – 7 к., Penicillium canescens – 2 к., Penicillium claviforme – 1 к., Fusarium javanicum+бактерии
9	Грибов нет, только бактерии
10	Fusarium moniliforme – слабо развиваются+бактерии
Композиты с пигментами	
П1	Грибов нет, только бактерии
П3	Fusarium moniliforme, Penicillium oxalicum + бактерии
П6	Penicillium chrysogenum – 2 к., Penicillium canescens, Penicillium oxalicum, Fusarium moniliforme – 3 к. – оч. угнетены, бактерии
П7	Грибов нет, бактерий мало
Композиты на активированной воде затворения	
М0	Penicillium chrysogenum – 1 к., Penicillium corylophilum – 1 к.
М1	Только бактерий
М3	Penicillium lanosum – 1 к, бактерий мало
М6	Fusarium moniliforme – слабо развиваются, растут по краю чашки, вдалеке от образца, у самого образца чисто
Композиты с биоцидными добавками	
Т1	Fusarium moniliforme – 2 к., угнетены, бактерий мало
Т2	Грибов нет, 8 к. (мелких) бактерий
Т3	Alternaria solani – слабо развиваются под и вокруг образца+6 к. бактерий
Т4	Грибов нет, бактерий мало
Т5	Cladosporium herbarum – 3 к., Penicillium nigricans – 1 к., Fusarium moniliforme – 3 к. – слабо развиваются+5 к. бактерий
Т6	Fusarium moniliforme – 3 к.+бактерий мало
Т7	Fusarium moniliforme – слабо развиваются, Aspergillus sydowi – 1 к., +10 к. бактерий
Т8	Penicillium chrysogenum – 4к., Cladosporium herbarum – 6 к., Penicillium cyclopium – 1 к., Anthrenus flavipes – 5 к. +бактерии
Т17	Penicillium corylophilum – 1 к., Penicillium lanosogriseum – 1 к.+бактерий
Т18	Penicillium canescens – 4 к.
Композиты с биоцидными и пластифицирующими добавками	
Т9	Fusarium avenaceum – 4 к., Fusarium moniliforme – слабо развиты+12 к. бактерии

Окончание таблицы 6.7

T12	<i>Penicillium lanosogriseum</i> +10 к. бактерий
T19	<i>Cladosporium elatum</i> – 1 к., бактерии по краю образца
T13	<i>Penicillium cyclopium</i> – 8 к., <i>Anthrenus flavipes</i> – 4 к., <i>Penicillium oxalicum</i> – 4 к., +бактерии
T14	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>fusarium javanicum</i> – 1 к., <i>Penicillium lanosogriseum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> – слабо развиты

Полученные данные показывают зависимость изменения видового состава микроорганизмов, заселившихся на образцах различного рецептурного состава после старения (экспозиции) в морской воде и вынесенных на открытую площадку. Следует отметить, что практически на всех образцах обнаружено определенное количество бактерий, при этом также заселились различные виды мицелиальных грибов. На образцах, сформированных из теста нормальной густоты, обнаружен микроорганизм *Penicillium oxalicum* и 6 колоний бактерий. Увеличение В/Ц способствовало заселению вида *Penicillium canescens*. Более пористый материал удерживает большее количество колоний бактерий – 14. На образцах цементного камня с пластифицирующей добавкой «Melflux» также сохранились эти микроорганизмы и заселились два новых вида – *Fusarium moniliforme* и *Penicillium claviforme*. Наполнение цементного камня с указанным пластификатором молотым песком (микрокварц), песками фракции 0–0,63 и 0,63–2,5 мм (состав № 4) способствовало сохранению на образцах мелких бактерий и заселению микроорганизмов рода *Penicillium* – *Penicillium chrysogenum* и *Penicillium oxalicum* и вида *Alternaria solani*. При замене пластификатора «Melflux» на «Хидетал 9γ» (состав № 8) видовой состав заселившихся грибов практически не изменился, только вместо вида *Alternaria solani* обнаружен вид *Fusarium javanicum*.

Заслуживают особого внимания составы № 9 и № 10. Так, на образцах состава № 9 мицелиальные грибы вообще не обнаружены, а на образцах состава № 10 выявлен слабо развивающийся вид *Fusarium moniliforme*.

Наполнение пластифицированного цементного теста двухфракционным кварцевым наполнителем (состав № 6) приводит к изменению видового

состава заселившихся микроорганизмов. Вместо двух видов (*Fusarium moniliforme* и *Penicillium claviforme*) обнаружены три – сохранился вид *Fusarium moniliforme* и появились новые – *Fusarium javanicum* и *Penicillium oxalicum*.

Дополнительное введение в наполненные составы микрокварца (состав № 4) и микрокварца с микрокремнеземом (состав № 5) способствовало изменению видового состава заселившихся грибов. В составе № 4 заселились *Penicillium oxalicum*, *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria solani*, а в составе № 5 – *Penicillium oxalicum*, *Fusarium javanicum*, *Chaetium dolichortichum*. В последнем составе сохранилось большое количество бактерий – 20 колоний.

Результаты испытания образцов с биоцидными препаратами показывают, что в случае применения добавок «MultiDEZ Дезинфекант» и «Ультраз-Био» снижается обрастаемость материалов после старения в морской воде. У составов № Т2 и № Т4 не обнаружено заселившихся микроорганизмов. В то же время повышение В/Ц при приготовлении составов с биоцидными добавками привело к усилению обрастаемости материалов грибами. Так, у составов № Т6 и № Т8 с данными добавками и с увеличенным водосодержанием обнаружены соответственно один и четыре вида грибов – *Fusarium moniliforme* и *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium cyclopium*, *Alternaria brassicae*. У композитов с добавкой «Тэфлекс Универсальный» на основе теста нормальной густоты (№ Т3) и с повышенным водосодержанием (№ Т7) обнаружен рост общего количества видов микроорганизмов от одного (*Alternaria solani*) в первом случае до двух (*Fusarium moniliforme* и *Aspergillus sydowi*) – во втором. Из испытания высоконаполненных составов следует, что материалы с гиперпластификатором после старения в морской воде обрастают микроорганизмами трех видов – *Penicillium cyclopium*, *Anthrenus flavipes*, *Penicillium canescens* (состав № Т14) и в них сохраняются бактерии. Дополнительное введение биоцида способствует подавлению роста мицелиальных грибов четырех видов (*Alternaria brassicae*,

Fusarium javanicum, *Penicillium lanosogriseum*, *Fusarium moniliforme*) и полностью исчезают бактерии.

В этом отношении высокую эффективность показали составы, содержащие одновременно гиперпластификатор «Melflux» и биоцидную добавку «Тефлекс Антиплесень» или «Ультрадез-Био». На образцах из данных составов обнаружено по одному виду грибов, соответственно *Cladosporium latum* и *Penicillium lanosogriseum*, а также бактерии в малых количествах.

После старения в морской воде не обнаружено мицелиальных грибов на окрашенных образцах, содержащих в качестве пигментов железистоокисный красный (состав № П1) и сурик железный (состав № П7). При использовании железистоокисного желтого и зеленого глауконитового в составах выявлены микроорганизмы в первом случае видов *Fusarium moniliforme* и *Penicillium oxalicum*, а во втором – *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium canescens*, *Penicillium oxalicum* и *Fusarium moniliforme*.

Изучение составов, полученных с применением активированной воды затворения, показало, что количество микроорганизмов, обнаруженных на образцах, предварительно выдержанных в морской воде, снижается.

6.5 Выводы по главе 6

1. Проведены исследования по установлению видового состава микроорганизмов, заселяющихся на поверхности цементных композитов различного рецептурного состава, при выдерживании образцов в морской воде и в условиях климата черноморского побережья:

– в морской воде цементные композиты в большей степени обрастают бактериями; в зависимости от состава композиций на поверхности образцов заселяются бактерии родов *Basillus*, *Clostridium*, палочковидные грамположительные неспороносящие бактерии и актинобактерии; установлено общее количество образовавшихся колоний;

– при выдерживании цементных композитов в условиях воздействия переменной влажности, солевого тумана и солнечной радиации на поверхности образцов заселяются мицелиальные грибы видов *Alternaria dianthicola*, *Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium moniliforme*;

– в воздушной среде черноморского побережья под навесом, где характерно воздействие солевого тумана, ветра и повышенной влажности, на поверхности образцов заселяются мицелиальные грибы видов *Alternaria brassicae*, *Aspergillus oryzae*, *Cladosporium elatum*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium nigricans*;

– после старения образцов в морской воде, вынесенных на открытую площадку, на них преимущественно заселяются *Penicillium toxalicum*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium canescens*, *Alternaria solani*.

2. Осуществлен анализ видового состава микроорганизмов, заселяющихся на поверхности цементных композитов с учетом их рецептурного состава при выдерживании в климатических условиях черноморского побережья:

- число видов, заселяющихся на образец, растет с увеличением В/Ц;
- общее число видов грибов-литобионтов, способных к заселению искусственного камня, содержащего в своем составе пластификатор «Melflux 1641F», ниже, чем число микромицетов, выявленных для состава с пластификатором «Хидетал 9γ», что обусловлено, по-видимому, разным влиянием добавки на В/Ц; биологическое разнообразие сообщества биопленки возрастает при переходе от бетона цементного состава к бетонам переходного и нового поколений.

3. Проанализировано влияние биоцидных препаратов на обрастание цементных композитов мицелиальными грибами при выдерживании на открытой площадке черноморского побережья и после старения в морской воде. Больше снижение обрастаемости образцов микромицетами при эксплуатации в наземно-воздушной среде происходит при введении добавки «Те-

флекс Антиплесень», а если материалы используются в водной среде, то следует предпочесть добавку «MultiDEZ Дезинфекант».

4. Полученные результаты по установлению видового состава микроорганизмов, заселяющихся на поверхности образцов цементных композитов, предлагается использовать при рекомендации составов для использования в конкретных условиях при выполнении строительных и ремонтных работ.

7 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ, ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВО-АКТИВИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

7.1 Рекомендуемые составы цементных композитов для производственного внедрения

С учетом опыта получения активированных порошковых бетонов нового поколения на кафедре ТБКиВ ПГУАС и на основе проведенных нами исследований для внедрения рекомендуются составы цементных композитов как общего, так и специального назначения, пригодные для изготовления основных строительных конструкций – несущих и ограждающих, а также используемые в качестве клеевых составов для получения крупнопористых бетонов, штукатурных и кладочных растворов.

Рациональными областями применения порошково-активированных бетонов являются высотные здания и сооружения и другие объекты, требующие использования высокопрочных материалов, матричной составляющей которых является пластифицированная суспензия на основе каменной муки и микрокремнезема. Материалам такого типа могут быть приданы и специальные свойства, например высокая ударная прочность, биологическая и климатическая стойкость, декоративность, что достигается за счет введения дисперсной арматуры, фунгицидных добавок, пигментов. В ряде диссертационных исследований показана возможность использования в матричных композициях карбонатно-кварцевых наполнителей, а также порошков нано- и микрометрического размера.

Данная работа во многом посвящена повышению биологической стойкости материалов различного назначения, что достигается увеличением их плотности и введением биоцидных добавок. По показателю биологического сопротивления выгодно себя показали карбонатно-кварцевые композиции. В качестве добавок, способствующих противодействию биоповреждениям, предложено несколько биоцидных препаратов, выбираемых с учетом степени биоповреждений зданий и сооружений. Разработанные материалы рекомен-

дуются для применения в зданиях и сооружениях пивоваренной, мясной, рыбной, молочной, биологической и других отраслей промышленности, гидротехнических и других сооружениях, эксплуатирующихся в условиях постоянного и периодического увлажнения, повышенных и пониженных температур и обнаруживающих признаки микробиологической коррозии.

Рациональные составы композиций приведены в таблицах 7.1–7.3.

Таблица 7.1 – Рекомендуемые составы нового поколения для практического применения

Компонент	Содержание в составах, мас. ч.					
	1	2	3	4	5	6
Портландцемент	1	1	1	1	1	1
Вода	0,475	0,56	–	0,475	0,291	0,389
Вода электрохимически активированная	–	–	0,455	–	–	–
Гиперпластификатор «Melflux 1641F»	0,009	–	0,009	0,009	0,01	–
Гиперпластификатор «Melflux 5581F»	–	–	–	–	–	0,009
Гиперпластификатор «Хидетал 9γ»	–	0,012	–	–	–	–
Микрокремнезем	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1
Микрокварц	0,75	0,75	0,75	0,75	0,399	0,75
Кварцевый песок фракции 0–0,63 мм	1,775	1,775	1,775	1,775	0,9	1,399
Кварцевый песок фракции 0,63–2,5 мм	1,975	1,975	1,975	1,975	0,594	2,445
Гидросиликат	–	–	–	–	–	0,024
Углеродные волокна	–	–	–	–	0,013	–
Фибра стальная	–	–	–	–	0,332	–
Биоцидный препарат	Назначается в зависимости от типа объекта					

Таблица 7.2 – Рекомендуемые составы матриц на основе карбонатно-кварцевых наполнителей

Компонент	Содержание компонентов, мас.ч., для состава		
	с доломитом горным	с известняком речным	с известняком органогенным
Портландцемент	1	1	1
Вода	0,4	0,45	0,41
Молотый кварц	0,34	0,67	0,33
Доломит горный: $S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г	0,33	–	–
$S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г	0,33	–	–
Известняк речной: $S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г	–	0	–
$S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г	–	0,33	–
Известняк органогенный: $S_{уд}$ 6 000–6 200 см ² /г	–	–	0,33
$S_{уд}$ 9 000–9 200 см ² /г	–	–	0,33

Таблица 7.3 – Рекомендуемые составы матриц с включением порошков нано- и микрометрического размера

Компонент	Содержание компонентов, мас. ч., для состава			
	пластифицированного с белой сажей	пластифицированного с черной сажей	пластифицированного с черной сажей и кварцевым песком	модифицированного с нанотрубками
Портландцемент	1	1	1	1
Вода	0,207	0,21	0,25	0,195
Черная сажа «Техуглерод П-803»	–	0	0,025	–
Белая сажа (БС100)	0	–	–	–
Кварцевый песок фракции 0,315–0,630 мм	–	–	0,5	–
ГП «Melflux PP100»	0,25	0,4	0,6	–
Комплексная добавка (УНТ+ГП)	–	–	–	0,01

7.2 Технологическая схема производства цементных композитов

Принципиальная технологическая схема, реализующая способы изготовления бетонов и других цементных композитов повышенной плотности и прочности, коррозионной стойкости, является общепринятой (рисунки 3.1–

3.4 приложения 3). Процесс приготовления смесей состоит из следующих операций: приемка, хранение и сушка материалов; подготовка воды затворения и наполнителей; подготовка химических и других добавок; подготовка мелких и крупных заполнителей; перемешивание компонентов. Вяжущие и минеральные компоненты (портландцемент, наполнители, мелкие и крупные заполнители) доставляются от поставщиков различными видами транспорта и хранятся в специальных бункерах, снабженных впускными и выпускными затворами. Жидкие и твердые химические добавки, как правило, поступают в специальных емкостях или частично в мешках и могут храниться на складе добавок на поддонах, исключая возможность попадания влаги. В технологической схеме обозначена возможность использования в технологии приготовления цементных композитов активированной воды затворения, которую готовят с помощью аппарата УПОВС «Максмир», позволяющего осуществлять обработку по двум режимам: активированную электромагнитным полем с H_{\max} 30 кА/м и электрическим током с j_{\max} 5,65 А/м² (режим 1) или H_{\max} 150 кА/м и j_{\max} 43,55 А/м² (режим 2) [243].

Цемент и другие компоненты дозируются и поступают в конусный смеситель. Рекомендуется использовать самоочищающийся конусный смеситель «Rotoconix» фирмы «Skako Concrete» с двумя рабочими органами и регулируемой скоростью перемешивания [106]. Достоинство этого смесителя состоит в том, что он регулирует содержание воды и консистенцию бетонной смеси. Перемешивание порошково-активированной песчаной бетонной смеси рекомендуется проводить поэтапно с использованием смесителей с регулируемым числом оборотов. На первом этапе перемешивается водно-дисперсная суспензия (цемент – каменная мука – раствор СП или ГП – вода, могут также вводиться биоцидные добавки и пигменты) при повышенном числе оборотов (600–700 об/мин), на втором при сниженной скорости перемешивания добавляется более крупный песок-заполнитель. Такое последовательное перемешивание позволяет получить высокооднородную микромет-

рическую суспензию и более высокие реотехнологические показатели бетонной смеси.

Следующий этап – формование и распалубка. Смеси порошковых бетонов являются саморастекающимися и самоуплотняющимися. После формования и распалубки изделия выдерживаются в нормальных условиях или проходят термовлажностную обработку и затем отправляются на склад готовой продукции. На этом этапе для исключения аутогенной усадки в бетонную смесь можно добавлять вещества по внутреннему уходу за бетоном, в частности суперадсорбирующие полимеры (САП) [157]. Учитывая кинетику набора прочности в ранние сроки твердения, нет особой необходимости применять дополнительную термовлажностную обработку.

Детализация формирования отдельных блок-схем технологической схемы приведена на рисунках 3.1–3.3 приложения 3. Технология изготовления активированной воды затворения (см. рисунок 3.1), а также пластифицированных цементных композитов (см. рисунок 3.2) достаточно полно описана в соответствующей литературе [243].

Проведенные исследования показали целесообразность применения в биоцидных и декоративных бетонах в качестве наполнителей отходов камнедробления горных пород. Ниже даются пояснения к блок-схеме изготовления наполнителей и мелких заполнителей из отсевов камнедробления (см. рисунок 3.3 приложения 3) различного размерного уровня.

В литературных источниках приводятся данные о добыче и обработке природных ископаемых на карьерах и горнодобывающих предприятиях России [52, 100, 102, 103, 105]. Основная доля добываемых каменных пород идет на изготовление щебня фракции больше 5 мм. При этом накапливается огромное количество (до 20–30 %) отсевов фракции меньше 5 мм, которые образуют многотоннажные отвалы и хранилища, занимая большие территории и нарушая экологический баланс регионов. Лишь в небольшом объеме такие отходы используются в качестве сырья для приготовления известняковой муки и минерального порошка для асфальтобетона.

Из технологической схемы следует, что отсев камнедробления подвергается сушке, а затем сортируется по фракциям. Фракции 0,16–0,63 и 0,63–5,0 мм транспортируются в силосы для хранения и последующей отгрузки потребителю. Более мелкая фракция – 0–0,16 мм идет на помол до удельной поверхности, близкой к цементу, равной 3 000–5 000 см²/г и более, а затем в силосы, где хранится до отправки потребителю. При недостатке этой фракции для приготовления каменной муки помолу частично подвергаются более крупные фракции – 0,16–5,0 мм. Для приготовления каменной муки рекомендуется использовать планетарную мельницу непрерывного действия.

Полученные фракционированные наполнители и заполнители можно использовать для приготовления биоцидных и декоративных порошково-активированных песчаных бетонов (см. рисунок 3.4 приложения 3). Это предполагает подготовку трех исходных компонентов бетонной смеси (каменной муки, тонкого песка фракции 0,16–0,63 мм и песка-заполнителя фракции 0,63–2,5 (5,0) мм). При этом исключается необходимость введения дорогостоящего микрокремнезема, суммарное производство и запасы которого не могут в полной мере удовлетворить потребности производства бетонов в России.

7.3 Технико-экономическая оценка эффективности применения порошково-активированных биоцидных бетонов

В отечественной практике производства бетонов и изделий из них предпочтение отдается бетонам марок М150–М500, при этом доля выпуска высокопрочных бетонов крайне мала. Считается, что для производства бетонов марок М800–М1000 и выше необходимо вводить в их состав реакционно-активный микрокремнезем или другие аморфные нанокремнеземы (silica fumes, аэросил и др.), при этом расходы цемента с использованием СП и ГП, как правило, должны быть не ниже 500–700 кг/м³ [251].

Высокопрочные бетоны (марок М1000–М1500) и сверхпрочные (более М1500) позволяют в разы уменьшить геометрические размеры сечений сжа-

тых несущих конструкций, на десятки процентов снизить их объем и массу, соответственно снижая расход бетона и стальной арматуры (в США марка бетона М1200 считается экономически обоснованной). Для самоуплотняющихся бетонов характерна экономия энергии на укладку за счет исключения вибрации [59, 253].

В результате исследований в школе профессора В. И. Калашникова были получены экономичные высокофункциональные долговечные порошково-активированные бетоны с использованием отходов камнедробления горных пород. Их экономическая эффективность показана в работах [60, 107]. В данном случае не ставилась задача точной калькуляции себестоимости производства 1 м^3 порошково-активированного песчаного бетона в конкретном регионе, а показан экономический эффект от снижения расхода цемента и применения известняковых наполнителей при различных расходах на 1 м^3 при сохранении или незначительном понижении эксплуатационных и физико-технических характеристик данного вида бетона.

Как показано, экономический эффект от снижения стоимости компонентов порошково-активированных песчаных бетонов с расходом цемента 700 и 400 $\text{кг}/\text{м}^3$ составляет 36 %, при этом стоимость компонентов данной бетонной смеси достаточно низкая по сравнению со стоимостью бетонов с близкими физико-техническими и эксплуатационными характеристиками, а удельный расход цемента на единицу прочности составляет всего 3,47 $\text{кг}/\text{МПа}$, что позволяет классифицировать разработанные бетоны как высокоэффективные экономичные бетоны нового поколения.

Учитывая то, что эти бетоны являются самоуплотняющимися, можно говорить об экологичности и снижении энергопотребления при переходе на данную технологию. В работах [59, 60, 252] представлена сравнительная оценка затрат энергии при изготовлении изделий из вибрируемого и самоуплотняющегося бетона. Показано, что при изготовлении последнего затраты энергии уменьшаются в 1,6 раза.

Таким образом, массовое применение высокоэффективных порошково-активированных песчаных бетонов нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности формирует предпосылки внедрения в полный производственный комплекс ресурсосберегающих, энергосберегающих и экологически более чистых технологий. Это обеспечивается сокращением выбросов вредных газов в атмосферу; уменьшением расхода энергии и топлива на транспортировку, добычу, дробление и помол материалов; уменьшением объемов добычи нерудных полезных ископаемых и сырья для производства цемента; сокращением наращивания чрезвычайно материало- и энергоемкого производства портландцемента; снижением объемов транспортировки компонентов и, как следствие, сокращением затрат логистических систем перевозок сырья; сокращением энергоемкости производства и заменой дорогостоящих привозных заполнителей более дешевыми местными песками или отходами камнедробления, в том числе из местных известняков, доломитов, гравийно-песчаных смесей.

При проектировании изделий и конструкций не всегда учитывается эксплуатационная среда, которая изменяется в различных климатических зонах в широких пределах. В малой степени учитывается воздействие агрессивной биологической среды. Задача создания долговечных бетонов с улучшенной климатической и биологической стойкостью решается путем формирования плотных структур и введения биоцидных соединений.

Для оценки показателей экономического эффекта, получаемого за счет повышения долговечности материалов и снижения стоимости компонентов при различных их расходах на 1 м^3 , ниже приведены стоимостные расчеты.

Рассматривались бетоны на фракционированных наполнителях на основе отсевов дробления известняка. Выбор в пользу этой горной породы был сделан исходя из наличия месторождений известняка во многих регионах России, в частности на территориях Приволжского и Южного федеральных округов. Модифицирующие добавки (биоцидные препараты, гиперпластифи-

каторы, пигменты), вводимые в бетоны в незначительных количествах, выбирались с учетом их доступности.

Расчеты стоимости материалов, предназначенных для изготовления изделий в Поволжском и Южном регионах, а также растворов и бетонов, обладающих биоцидными свойствами, приведены в таблицах И.1–И.3 приложения И.

7.4 Внедрение результатов исследования и экономический эффект от внедрения биоцидных композитов

Цементные композиты нового поколения повышенной прочности, трещиностойкости, биостойкости и климатической стойкости рекомендованы к расширенному внедрению в регионе Северного Кавказа и Юга России, а также регионов с умеренным климатом.

С целью более рационального использования природных ресурсов и создания при этом долговечных материалов для районов с умеренным и жарким климатом рассматривались бетоны на основе известняковых пород месторождений Пензенской области, Республики Мордовия и Чеченской Республики. В качестве пластифицирующих добавок были выбраны гиперпластификаторы типа «Melflux» и «Хидетал», биоцидного препарата – материалы на основе соединений гуанидина («Тефлекс»), наполнителей микро- и наноразмерного уровня – тонкоизмельченные известняки и черная сажа.

Биостойкие составы цементных композитов были использованы при изготовлении штукатурного раствора в ОАО «ЖБК-1» в г. Саранске. Строительный раствор включал в свой состав следующие компоненты (мас. ч.): портландцемент – 1,0; вода – 0,475, биоцидный препарат «Тефлекс» – 0,030, молотый известняк – 0,75, кварцевый песок фракции 0–0,63 мм – 1,775, кварцевый песок фракции 0,63–12,5 мм – 1,975. Технология приготовления биоцидных растворных смесей принципиально не отличалась от технологий, ис-

пользуемых при получении растворных смесей с пластифицирующими и другими добавками. Она включала подготовительный и основной процессы.

Подготовительный процесс состоял из подготовки материалов – вяжущего, песка, добавки и воды. Также использованы кварцевый песок с модулем крупности $M_{кр} 2,0$, молотый известняк и питьевая водопроводная вода.

Основной процесс включал дозирование компонентов растворной смеси, их подачу в работающий смеситель в определенной последовательности: сухие компоненты (перемешивание в течение 30 с), вода с биоцидной добавкой «Тефлекс Антиплесень» (перемешивание до однородной массы в течение 120 с).

Биостойкий строительный раствор был использован при оштукатуривании стен животноводческого помещения в агрофирме «Ключ-Сузгарский» Рузаевского района Республики Мордовия.

Эффективность применения покрытий на основе цементных композиций с биоцидными свойствами обусловлена увеличением долговечности строительных конструкций и изделий. Определим экономический эффект от внедрения защитных покрытий конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия биологических агрессивных сред. Годовой экономический эффект (\mathcal{E}) согласно «Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» (СН 509–78) определяют по формуле.

$$\mathcal{E} = [(Z_1 + Z_{c1})\varphi + \mathcal{E}_o - (Z_2 + Z_{c2})]A_2, \quad (7.1)$$

где Z_1 и Z_2 – приведенные затраты на заводское изготовление конструкций (деталей) с учетом стоимости транспортировки до строительной площадки по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, руб. на единицу измерения; Z_{c1} и Z_{c2} – приведенные затраты по возведению конструкций на стройплощадке (без учета стоимости заводского изготовления) по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, руб. на единицу измерения; φ – коэффициент изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом; \mathcal{E}_o – экономия в сфере эксплуатации кон-

струкций за срок их службы; A_2 – годовой объем строительного-монтажных работ с применением новых строительных конструкций в расчетном году, натуральные единицы.

Суммы приведенных затрат (Z_1+Z_{c1} и Z_2+Z_{c2}) в ценах IV квартала 2017 года по Республике Мордовия на приготовление и устройство 100 м² штукатурных покрытий по сравниваемым вариантам базовой и новой технологии (улучшенная штукатурка и улучшенная штукатурка с биоцидными свойствами) равны соответственно 48 202 руб. 24 коп. и 47 355 руб. 32 коп. (см. приложение И).

Экономия в сфере эксплуатации зданий (сооружений) за срок их службы (Ξ_3) примем равной нулю.

Коэффициент (φ) изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом согласно СН 509–78 рассчитывается по формуле

$$\varphi = \frac{P_1+E_n}{P_2+E_n}, \quad (7.2)$$

где P_1 и P_2 – доли отчислений от балансовой стоимости на полное восстановление (реновацию) базового и нового здания, сооружения (примем согласно приложению 2 СН 509–78).

В результате анализа литературных данных установлено, что срок службы штукатурных покрытий стен в зданиях, эксплуатирующихся в условиях комплексного воздействия химических и биологических агрессивных сред (например, на мясомолочных комбинатах), составляет 4–5 лет. Предлагаемая расчетная долговечность покрытий на основе биоцидных материалов в аналогичных условиях не менее 15 лет. Коэффициент изменения срока службы нового и базового вариантов рассчитаем по формуле (7.2) с учетом приложения 2 СН 509–78:

$$\varphi = 0,3655 / 0,2127 = 1,7184.$$

Ожидаемый экономический эффект в ценах IV квартала 2017 года по Республике Мордовия от внедрения каждые 100 м² предлагаемых биоцидных штукатурных покрытий составит:

$$\Xi = 48\,202,24 \cdot 1,7184 - 47\,355,32 = 35\,475,41 \text{ руб. на } 100 \text{ м}^2.$$

Таким образом, мы получили существенный экономический эффект от внедрения предложенной нами разработки.

7.5 Выводы по главе 7

1. Приведены рекомендуемые для применения на практике составы порошково-активированных бетонов, обладающие повышенной стойкостью в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологически активных сред и климатических факторов.

2. Предложены технологические схемы получения фракционированных заполнителей и наполнителей из отходов камнедробления различных горных пород и производства на их основе самоуплотняющихся порошково-активированных тонкозернистых бетонов.

3. Показана экономическая эффективность производства порошково-активированных песчаных бетонов от снижения стоимости компонентов при различных их расходах на 1 м³, а также эффективность использования в качестве заполнителей и наполнителей различного размерного уровня отсевов камнедробления горных пород, в том числе известняков, что значительно расширит сырьевую базу для производства бетонов нового поколения и существенно снизит нагрузку на экосистему регионов с горнодобывающими или горнообогатительными предприятиями.

4. Показана экономическая эффективность строительных материалов с биоцидными добавками, обеспечивающими повышенную биостойкость материалов.

5. Результаты исследований получили внедрение в ОАО «Ельниковская ДПМК» (с. Ельники Республики Мордовия), ОАО «ЖБК-1» (г. Саранск), прошли апробацию и рекомендованы к внедрению в саморегулируемых организациях Южного федерального округа России (см. Приложение К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Определено, что порошково-активированные бетоны и другие цементные композиты нового поколения, составленные на основе композиционных вяжущих, наполнителей и заполнителей различной природы и гранулометрического состава, являются эффективными при эксплуатации в условиях воздействия химических, биологических, температурно-влажностных агрессивных сред, включая факторы жаркого климата, морской воды и солевого тумана. Выявлена взаимосвязь между объёмными содержаниями компонентов, соотношением диаметров наполнителя на иерархических уровнях структур (матриц), оказывающая определяющее влияние на свойства порошково-активированных бетонов и соподчинённости всех уровней структуры от наиболее крупных к более мелким, охватывающая межфазные и межчастичные взаимодействия и позволяющая установить причинно-следственные связи структуры и свойств бетонов на жизненном цикле.

2. Расчетно-экспериментальным методом с использованием физического эксперимента и математического моделирования выявлены зависимости влияния на прочность и долговечность бетонов, образованных с применением реакционно- и реологически-активных нанометрических добавок (каменная мука, микрокремнезем и др.), так и малодефицитных карбонатно-кварцевых наполнителей с микрометрическими и миллиметрическими диапазонами дисперсности и зернистости, состоящих из следующих компонентов: цемент, молотый наполнитель, пластификатор, вода и биоцидная добавка (матрица первого рода); цемент, молотый наполнитель, тонкий наполнитель фракции 0,1–0,5 мм или 0,16–0,63 мм, пластификатор, вода и биоцидная добавка (матрица второго рода); матрица первого или второго рода, включающая мелкий заполнитель фракции 1,0–5,0 мм или 0,63–5,0 мм (матрица третьего рода).

С использованием методов РСА, РФА, ВЕТ-анализа, а также физико-механических испытаний (оценка упругопрочностных свойств при статическом и динамическом нагружении), химико-биологических исследований, оценки в лабораторных условиях грибостойкости и фунгицидности, изменения стойкости материалов в химических и биологических средах, климатических испытаний (оценка стойкости материалов в натуральных условиях жаркого климата в городе Геленджике), математических методов оптимизации (реализация плана Шеффе) разработаны порошково-активированные бетоны и другие цементные композиты, обладающие высокими показателями прочности, плотности, стойкие в температурно-влажностных и биологических средах, в условиях жаркого климата.

3. Установлены закономерности влияния рецептурных факторов на упруго-пластические и прочностные свойства цементных композитов при статических и динамических нагрузках:

- выявлено, что повышение водоцементного отношения с 0,267 до 0,350 обуславливает снижение прочности композитов на сжатие, растяжение при раскалывании и коэффициента интенсивности напряжений при нормальном разрыве на 22–30 %, что особенно значимо влияет на рост энергетических параметров механики разрушения – уменьшает в 12,1 раза удельные энергозатраты на статическое разрушение образца G_F и в 9,1 раза – статический джей-интеграл J_i ;

- установлено что, применение поликарбоксилатного суперпластификатора «Melflux 1641 F» значительно снизило водоцементное отношение (с 0,64 до 0,49) и способствовало повышению прочностных свойств композитов: на сжатие – с 1,20 до 1,72 раза, на растяжение при раскалывании – с 1,66 до 2,13 раза и на изгиб – в 2,91 раза; в этом случая характер деформирования образцов под нагрузкой ближе к цементному камню на тесте нормальной густоты, однако с более короткой (в 10 раз) ниспадающей ветвью, что говорит о более хрупком поведении образца;

- определено, что введение тонкодисперсного кварца в состав песчаного бетона привело к росту прочности на сжатие, при изгибе и на растяжение при раскалывании от 1,62 до 2,55 раза, что объясняется более плотной упаковкой кварцевого заполнителя, вызывающего увеличение плотности таких образцов на 9,5 %, пластифицирующего эффекта микрокремнезема, и более высокой химической активностью микрокремнезема. При этом существенно – от 1,3 до 5,8 раза, повышаются параметры трещиностойкости песчаного бетона, особенно статический джей-интеграл J_i , характеризующий энергию вязкого разрушения материала у вершины трещины, которая возрастает вследствие повышения сцепления цементного камня с активной поверхностью микрокремнезема.

4. Методами лазерной интерферометрии установлено, что предразрушение образцов бетона начинается с фазы формирования визуально ненаблюдаемой блочной структуры – упругих областей, окаймленных линейно протяженными в горизонтальном и вертикальном направлениях зонами повышенных пластических деформаций, трансформирующимися при повышении нагрузки в вертикально направленные трещины, развитие которых приводит в последующем к их слиянию в магистральные трещины, вызывающие фрагментацию образца на плоские пластины и его физическое разрушение, причем развитие вертикальных зон повышенных пластических деформаций сопровождается нивелировкой («закрытием») горизонтальных трещин блоков.

Установлено, что введение микрокварца, особенно в сочетании с аморфно-активным микрокремнеземом, существенно отдалает момент начала микротрещинообразования в цементных образцах, которые проявляют однородное поле деформаций вплоть до уровня напряжений, составляющих 0,9–0,95 от разрушающих, для сравнения цементно-песчаный образец без тонкодисперсного кварца отличается более низким уровнем трещинообразования, соответствующий уровню напряжений 0,5–0,6 от разрушающих. Выявлено, что биоцидная добавка на основе соединений гуанидина снижает отри-

цательное влияние повышения водоцементного отношения на прочность и трещиностойкость цементного камня.

5. Изучены демпфирующие свойства и ударная прочность цементных композитов. Выявлено, что введение в состав цементного теста супер- и гиперпластификаторов приводит к снижению демпфирующих свойств цементного камня; добавление порошков микрокварца и микрокремнезема обуславливает существенное увеличение демпфирующих свойств цементного камня с суперпластификаторами. Высокие значения максимальной контактной силы, продолжительности контакта и величины импульса показали пластифицированные высоконаполненные составы нового поколения. У композита, имеющего в своем составе микрокварц, кварцевый наполнитель и мелкий заполнитель, а также суперпластификатор «Melflux 1641F», показатель максимальной контактной силы составляет 4530 Н против состава цементного камня из теста нормальной густоты – 2073 Н. При этом примерно в два раза выше показатели продолжительности контакта и величина импульса ударника. К еще более высоким результатам привело введение в высоконаполненные составы микрокремнезема. Максимальная контактная сила, при которой происходило разрушение образцов, составила 4530 Н. Это более чем в два раза больше, чем у цементного камня на основе теста нормальной густоты.

6. С помощью физико-механических, математических и компьютерных технологий изучено поведение образцов цементных композитов в процессе экспонирования в лабораторных условиях при воздействии циклически действующих положительных и отрицательных температур, повышенной влажности и переменных положительных температур. В результате проведенных исследований получены количественные зависимости стойкости композитов от водоцементного отношения, вида и содержания гиперпластификаторов, фунгицидных препаратов, каменной муки, микрокремнезема, кварцевых наполнителей и мелких заполнителей. Сравнительные исследования показали высокие показатели стойкости порошково-активированных бетонов нового поколения.

7. Проведены исследования грибостойкости и фунгицидности цементных композитов в стандартной среде мицелиальных грибов, на основе которых сделаны следующие выводы:

– грибостойкость композитов составов с повышенным В/Ц выше на 1 балл по сравнению с композитом, изготовленным из теста нормальной плотности, а на фунгицидность это не оказывает влияния, сравниваемые составы показали одинаковую обрастаемость, равную 4 баллам;

– активация воды затворения электрическим током и магнитным полем в зависимости от режимов процесса оказывает неоднозначное влияние на биостойкость бетона;

– более высокая грибостойкость реализуется при использовании пластификатора «Хидетал» относительно препарата «Melflux»;

– введение в составы каменной муки и микрокремнезема оказало незначительное влияние на грибостойкость цементных композитов;

– большей грибостойкостью характеризуются цементные композиты с использованием в их составе наполнителей из кварцевого песка и органического известняка, а также пигмента – сурика железного;

– более сильные фунгицидные свойства наблюдаются у цементных композитов с включением в их состав, наряду с наполнителем из кварцевого песка, наполнителя из горного доломита;

– меньшую и примерно равную фунгицидность независимо от состава и дисперсности наполнителя показали цементные композиты, в составы которых были включены наполнители из кварцевого песка, речного и органического известняков;

– доказана возможность повышения биостойкости цементных композитов посредством введения фунгицидных добавок – препаратов на основе гуанидина, веществ, содержащих медь и цинк, а также композиционных добавок, содержащих пластификатор и биоцид;

– на основе выполненных исследований предложена стратегия и подходы к разработке биостойких составов строительных материалов.

8. Результаты проведенных исследований по оценке значений минимальной ингибирующей концентрации на примере препарата «Гефлекс» по отношению к ряду плесневых грибов активных биодеструкторов строительных материалов показали, что фунгицидный эффект данного соединения зависит от вида грибов. Так, например, гриб *Aspergillusniger* проявлял достаточно высокую устойчивость по отношению к этому соединению по сравнению с другими видами, что объясняется неодинаковыми физиолого-биохимическими особенностями грибов. Основываясь на этих результатах, можно утверждать, что на предварительном этапе исследования строительных материалов и конструкций на предмет обнаружения биоповреждений, необходимо исследовать видовой состав микроорганизмов-биодеструкторов, что и было сделано в диссертационной работе. Знание видового состава микроорганизмов-биодеструкторов позволит наиболее рационально подобрать биоцидную добавку к строительным материалам, предотвращающую процесс их биоповреждений.

9. Установлено, что видовой состав микроорганизмов, заселяющихся на поверхности цементных композитов различного рецептурного состава зависит от условий эксплуатации:

– в морской воде цементные композиты в большей степени обрастают бактериями, в зависимости от их состава на поверхности образцов заселяются бактерии родов *Basillus*, *Clostradium*, палочковидные грамположительные неспоротирозующие бактерии и актинобактерии; установлено общее количество колониобразующих единиц;

– в воздушной среде на открытой площадке черноморского побережья, где характерно воздействие ультрафиолетового облучения, солевого тумана, ветра и переменной влажности, на поверхности образцов заселяются мицелиальные грибы видов *Alternariadianthicola*, *Alternariaalternata*, *Chaetomiumglobosum*, *Fusariummoniliforme*;

– в воздушной среде черноморского побережья под навесом, где характерно воздействие солевого тумана, ветра и повышенной влажности, на по-

верхности образцов заселяются мицелиальные грибы видов *Alternariabrassicae*, *Aspergillusorezae*, *Cladosporiumelatum*, *Fusariummoniliforme*, *Penicilliumnigricans*;

– после старения образцов в морской воде, вынесенных на открытую площадку, на них преимущественно заселяются *Penicilliumoxalicum*, *Fusariummoniliforme*, *Penicilliumcanescens*, *Alternariasolani*.

10. Методами математического планирования эксперимента путем реализации симплекс–решетчатого плана исследовано влияние зернового состава наполнителей из известняка, доломита, кварцевого песка при возможно более полном заполнении ими объема материала цементных композитов на физико-механические свойства и биостойкость. Известняковые и кварцевые наполнители, суперпластификаторы третьего поколения типа «Хидетал», «Melflux», биоцидные добавки на основе соединений гуанидина, медь- и цинксодержащих препаратов, нанодобавки позволяют регулировать процессы структурообразования и значительно изменять физико-механические свойства, биологическую стойкость и долговечность бетона в условиях жаркого климата.

Полученные результаты комплексной идентификации строения, физико-механических свойств и долговечности показали, что модифицированная плотная структура принципиально отличается от немодифицированной: объем пор сокращается на 25,8–36 %; в структуре преобладают гидросиликаты кальция типа CSH(I) преимущественно скрытокристаллической формы; в зависимости от рецептурных факторов прочность материалов варьирует в среднем в пределах 50–130 МПа при сжатии, 8–30 МПа при изгибе.

11. Разработана принципиальная технологическая схема изготовления строительных изделий с повышенными показателями биологической и климатической стойкости. Результаты исследования приняты для внедрения при возведении и ремонте зданий и сооружений, эксплуатирующихся в условиях воздействия биологически активных сред и жаркого климата. Бетоны с применением местных строительных материалов и биоцидных добавок по ряду

показателей значительно превосходят традиционные строительные материалы.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Сформулированы научные подходы к управлению физико-механическими свойствами, химико-биологическим сопротивлением и климатической стойкостью порошково-активированных бетонов, которые позволяют сформулировать рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования:

- применение отдельных пластификаторов, минеральных и биоцидных добавок после оптимизации их структуры и свойств позволит создать эффективные биоцидные высокоплотные строительные композиты;
- высокая технико-экономическая эффективность разработанных составов позволит расширить область их применения, а именно – это высокопрочные, высокоплотные, биостойкие композиты, строительные материалы с высокой стойкостью в условиях жаркого климата;
- перспективным в дальнейшем является получение зависимостей изменения упруго-пластических и прочностных свойств порошково-активированных бетонов в различных химико-биологических и климатических средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акчурин Т. К. Микронаполненный цементный композит / Т. К. Акчурин, О. Ю. Пушкарская, А. А. Груздев // Технологии бетонов. – 2010. – № 11–12. – С. 16–17.
2. Акчурин Т. К. Теоретические и методологические вопросы определения характеристик трещиностойкости бетона при статическом погружении / Т. К. Акчурин, А. В. Ушаков. – Волгоград : Изд-во ВолгГАСУ, 2005. – 408 с.
3. Александров Е. Б. Исследование поверхностных деформаций тел с помощью голограммной техники / Е. Б. Александров, А. М. Бонч-Бруевич // Журн. техн. физики. – 1967. – Т. 37, вып. 2. – С. 360–369.
4. Александровский С. В. Долговечность наружных ограждающих конструкций / С. В. Александровский. – М. : НИИСФ РААСН, 2004. – 332 с.
5. Алексеев С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
6. Алмазов В. О. Проблемы сопротивления зданий прогрессирующему разрушению / В. О. Алмазов, А. И. Плотников, Б. С. Расторгуев // Вестн. МГСУ. – 2011. – № 2–1. – С. 16–20.
7. Алмазов В. О. Проектирование железобетонных конструкций по евро нормам / В. О. Алмазов. – М. : АСВ, 2011. – 215 с.
8. Андреюк Е. И. Микробиологическая коррозия строительных сталей и бетонов / Е. И. Андреюк, И. А. Козлова, А. М. Рожанская // Биоповреждения в строительстве. – М., 1984. – С. 209–218.
9. Анисимов А. А. Биохимические механизмы биоповреждений, вызываемых микроорганизмами / А. А. Анисимов, В. Ф. Смирнов, А. С. Семичева // Биоповреждения. – М., 1987. – С. 211–215.
10. Антонов В. Б. Влияние биоповреждений зданий на здоровье человека / В. Б. Антонов // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. – СПб., 2007. – С. 137–142.

11. Армополимербетон в транспортном строительстве / В. И. Соломатов, В. И. Клюкин, Л. Ф. Кочнева [и др.]. – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.

12. Артамонов В. С. Защита железобетона от коррозии транспортных сооружений / В. С. Артамонов, Г. М. Молгина. – М. : Транспорт, 1976. – 192 с.

13. Афанасьев Н. Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н. Ф. Афанасьев, М. К. Целуйко. – Киев : Будивельник, 1989. – 128 с.

14. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.

15. Бабушкин В. И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В. И. Бабушкин. – Харьков : Вища шк., 1989. – 168 с.

16. Баженов Ю. М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю. М. Баженов, Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строит. материалы. – 2014. – № 3. – С. 6–14.

17. Баженов Ю. М. Мелкозернистый бетон, модифицированный комплексной микродисперсной добавкой / Ю. М. Баженов, Н. П. Лукутцова, Е. Г. Карпиков // Вестн. МГСУ. – 2013. – № 2. – С. 94–100.

18. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М. : АСВ, 2006. – 368 с.

19. Баженов Ю. М. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии / Ю. М. Баженов, В. Р. Фаликман // Материалы I Всероссийской конференции по бетону и железобетону. – М., 2001. – С. 91–101.

20. Баженов Ю. М. Технология бетона : учебник / Ю. М. Баженов. – М. : АСВ, 2007. – 528 с.

21. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – М. : Технопроект, 1998. – 768 с.

22. Белов В. В. Методология проектирования оптимальных структур цементных бетонов / В. В. Белов, И. В. Образцов, П. В. Куляев // Строит. материалы. – 2013. – № 3. – С.17–21.

23. Белов В. В. Прочностные и деформативные свойства бетонов с карбонатными микронаполнителями / В. В. Белов, С. Л. Субботин, П. В. Куляев // Строит. материалы. – 2015. – № 3. – С. 25–29.

24. Бенин А. В. Моделирование процессов разрушения железобетонных транспортных конструкций с учетом наполнения повреждений / А. В. Бенин, А. С. Семенов, С. Г. Семенов // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону, Москва, 12–16 мая 2014 г. : в 7 т. Т. 4. – М., 2014. – С. 129–139.

25. Берг О. Я. Высокопрочный бетон / О. Я. Берг, Б. Н. Щербаков, Г. Н. Писанко. – М. : Изд-во лит. по стр-ву, 1971. – 208 с.

26. Береговой В. А. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны / В. А. Береговой, Е. В. Королев, Ю. М. Баженов. – М. : МГСУ, 2011. – 264 с.

27. Бережнов К. П. Прогнозирование долговечности конструкций фабрик алмазодобывающей промышленности/ К. П. Бережнов, В. С. Суплецов // Пром. и гражд. стр-во. – 2012. – № 4. – С. 13–15.

28. Бетон для строительства в суровых климатических условиях / В. М. Москвин, М. М. Капкин, Б. М. Мазур [и др.]. – Л. : Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1973. – 168 с.

29. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. Актуализированная редакция СНиП 52-01-2003 (Свод правил СП 63.133330.2012). – М., 2012. – С. 156.

30. Билай В. И. Аспергиллы / В. И. Билай, Э. З. Коваль. – Киев : Наук. думка, 1988. – 204 с.

31. Билай В. И. Ферментативные процессы при биокоррозии / В. И. Билай // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев, 1978. – С. 68–69.

32. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
33. Биоповреждения : учеб. пособие для биол. специальностей вузов / под ред. В. Ф. Ильичева. – М. : Высш. шк., 1987. – 352 с.
34. Биоповреждения в строительстве / под ред. Ф. М. Иванова, С. Н. Горшина. – М. : Стройиздат, 1984. – 320 с.
35. Бицидные растворы и бетоны / Ф. М. Иванов, Е. Л. Рогинская, В. А. Рязанова [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – № 4. – С. 8–10.
36. Благник Р. Микробиологическая коррозия : пер. с чеш. / Р. Благник, В. Занова. – М. ; Л. : Химия, 1965. – 222 с.
37. Бобрышев А. Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – СПб. : Наука, 2012. – 476 с.
38. Болотин В. В. Методы теории вероятностей и теории надежности в расчетах сооружений / В. В. Болотин. – М. : Стройиздат, 1982. – 351 с.
39. Бондаренко В. М. К расчету сооружений, меняющих расчетную схему вследствие коррозионных повреждений / В. М. Бондаренко, Н. В. Ключева // Изв. вузов. Стр-во. – 2008. – № 1. – С. 4–12.
40. Бондаренко В. М. Коррозионные повреждения как причина лавинного разрушения железобетонных конструкций / В. М. Бондаренко // Строит. механика и расчет сооружений. – 2009. – № 5. – С. 13–17.
41. Бондаренко В. М. О влиянии коррозионных повреждений на силовое сопротивление железобетонных конструкций / В. М. Бондаренко, В. Г. Назаренко, С. Б. Чикучев // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 27–30.
42. Бондаренко В. М. Остаточный ресурс силового сопротивления поврежденного железобетона / В. М. Бондаренко, В. И. Римшин // Вестн. отд. ния стрит. наук РААСН. – Белгород, 2005. – Вып. 9. – С. 119–126.

43. Брыков А. С. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента и состав цементного камня / А. С. Брыков, Р. Т. Камалиев, В. И. Корнеев // Цемент и его применение. – 2009. – № 1. – С. 91–93.

44. Бухало А. Б. Разработка композиционного вяжущего с применением современных модификаторов / А. Б. Бухало, А. В. Сумин, В. В. Строкова // Строит. комплекс России. Наука. Образование. Практика : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Улан-Удэ, 11–14 июля 2012 г. – Улан-Удэ, 2012. – С. 166–167.

45. Василик П. Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux / П. Г. Василик, И. В. Голубев // Строит. материалы. – 2003. – № 9. – С. 24–26.

46. Васильев А. И. Прогноз коррозии арматуры железобетонных мостовых конструкций при карбонизации защитного слоя / А. И. Васильев // Бетон и железобетон. – 2011. – № 3. – С. 23–24.

47. Величко Е. Г. Морозостойкость бетона с оптимизированным дисперсным составом / Е. Г. Величко // Строит. материалы. – 2012. – № 2. – С. 81–83.

48. Вербицкий Г. П. Прочность и долговечность бетона в водной среде / Г. П. Вербицкий. – М. : Стройиздат, 1976. – 4126 с.

49. Вест Ч. Голографическая интерферометрия : пер. с англ. / Ч. Вест. – М. : Мир, 1982. – 504 с.

50. Видовой состав микроскопических грибов и ассоциации микроорганизмов на полимерных материалах / А. Ю. Лугаускас, Л. М. Григайтите, Ю. П. Репечкене, Д. Ю. Шкаужене // Актуальные вопросы биоповреждений. – М., 1983. – С. 71–77.

51. Влияние добавок микрокремнезема на коррозионную стойкость арматурной стали в бетоне / В. Ф. Степанова, С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Л. И. Барыкин // Бетон и железобетон. – 1993. – № 5. – С. 28–30.

52. Влияние реакционно-активных добавок на прочностные свойства пластифицированного цементного камня / Е. В. Гуляева, И. В. Ерофеева, В. И. Калашников, А. В. Петухов // Молодой ученый [Чита]. – 2014. – № 19

(78). – С. 194–197.

53. Влияние содержания воды, вида суперпластификатора и гиперпластификатора на растекаемость суспензий и прочностные свойства цементного камня / Е. В. Гуляева, В. И. Калашников, И. В. Ерофеева [и др.] // Молодой ученый [Чита]. – 2014. – № 19 (78). – С. 191–194.

54. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов / В. Т. Ерофеев, А. Д. Богатов, С. Н. Богатова [и др.] // Инженерно-строит. журн. – 2012. – № 7 (33). – С. 23–31.

55. Вовк А. И. Суперпластификаторы в бетоне: анализ химии процессов / А. И. Вовк // Технологии бетонов. – 2007. – № 2. – С. 8–9; № 3. – С. 12–14; № 4. – С. 8–9.

56. Волженский А. В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетонов / А. В. Волженский // Бетон и железобетон. – 1990. – № 10. – С. 16–17.

57. Выбор оптимальных параметров технологии синтеза наполнителя для сухих строительных смесей / В. И. Логанина, Л. В. Макарова, Р. В. Тарасова, К. А. Сергеева // Вестн. БГТУ им. В. Т. Шухова. – 2013. – № 1. – С. 24–25.

58. Высокопрочный бетон с активированным минеральным наполнителем / В. И. Соломатов, Л. М. Глаголева, В. Н. Кабанов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1986. – № 12. – С. 10–11.

59. Высокоэкономичные малоцементные пластифицированные бетоны / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов, И. В. Ерофеева // Найновите постижения на европейската наука. – 2015. – Т. 13. – С. 85–87.

60. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием суперпластификаторов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев [и др.] // Строит. материалы. – 2011. – № 11. – С. 44–47.

61. Гамалий Е. А. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора / Е. А. Гама-

лий, Б. Я. Трофимов, Л. Я. Крамар // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Стр-во и архитектура.– 2009. – № 16, вып. 8. – С. 29–35.

62. Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология / М. Б. Генералов. – М. : Академкнига, 2006. – 325 с.

63. Герасименко А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : Справочник : в 2 т. Т. 1 / под ред. А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – 688 с.

64. Гладков В. С. Исследование долговечности железобетонных свай / В. С. Гладков, А. А. Гончаров // Сборник трудов ВНИИ транспортного строительства. – М., 1974. – № 78. – С. 57–64.

65. Горшин С. Н. Экологические аспекты биоразрушений и конструкционные меры защиты деревянных строений / С. Н. Горшин // Биоповреждения в строительстве. – М., 1984. – С. 84–102.

66. ГОСТ 31384–2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. – М., 2010. – 44 с.

67. Гришина А. Н. Раннее структурообразование цементного камня, модифицированного наноразмерными гидросиликатами бария / А. Н. Гришина, А. Б. Сатюков, Е. В. Королев // Науч. обозрение. – 2014. – № 7. – С. 134–139.

68. Грушко И. М. Структура и прочность дорожного цементного бетона / И. М. Грушко, Н. Ф. Глущенко, А. Г. Ильин. – Харьков : Изд-во Харьк. ун-та, 1965. – 135 с.

69. Гуляева Е. В. Влияние дозировки супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементных суспензий / Е. В. Гуляева, В. И. Калашников, И. В. Ерофеева // Современ. науч. исслед. и инновации. – 2015. – № 4–2 (48). – С. 76–79.

70. Гусаков А. В. Математическая модель ферментивного гидролиза целлюлозы препаратом гриба *Trichoderma longibrachiatum* в реакторе периодического действия // Прикладная биохимия и микробиология. – М., 1986. – Т. 22, Вып. 1. – С. 59–56.

71. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
72. Гусев Б. В. Интенсификация приготовления бетонной смеси / Б. В. Гусев, К. М. Королев, Э. Х. Кушу // Бетон и железобетон. – 1989. – № 7. – С. 6–7.
73. Гусев Б. В. Наноструктурирование бетонных материалов / Б. В. Гусев // Пром. и гражд. стр-во. – 2016. – № 1. – С. 7–9.
74. Данилов А. М. Планирование эксперимента. Обработка опытных данных / А. М. Данилов, И. А. Гарькина, А. П. Прошин. – Пенза : ПГУАС, 2005. – 284 с.
75. Добшиц Л. М. Физико-математическая модель разрушения бетона при переменном замораживании и оттаивании / Л. М. Добшиц // Жилищ. стр-во. – 2017. – № 12. – С. 30–36.
76. Долговечность бетона и железобетона в природных агрессивных средах / В. М. Латыпов, Т. В. Латыпова, Е. В. Луцык, П. А. Федоров. – Уфа : РИЦ УГНТУ, 2014. – 288 с.
77. Долговечность бетона и железобетона. Приложение методов математического моделирования с учетом ингибирующих свойств цементной матрицы / П. Г. Комохов, В. М. Латинов, Т. В. Латанова [и др.]. – Уфа : Белая река, 1992. – 216 с.
78. Долговечность железобетона в агрессивных средах : Совмест. изд. СССР, ЧССР, ФРГ / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Морды, П. Шиссель. – М. : Стройиздат, 1990. – 320 с.
79. Железобетонные изделия и конструкции : науч.-техн. справ. / под ред. Ю. В. Пухаренко, Ю. М. Баженова, В. Т. Ерофеева. – СПб. : НПО «Профессионал», 2013. – 1048 с.
80. Загоруйко Т. В. Структурные изменения композиционных материалов в условиях термических воздействий / Т. В. Загоруйко // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – № 10. – С. 8–10.

81. Заикина Н. А. Образование органических кислот, выделяемых с объектов, пораженных биокоррозией / Н. А. Заикина, Н. В. Деранова // Микология и фитопатология. – 1975. – Т. 9, № 4. – С. 303–306.

82. Захаров С. А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбоксилотными пластификаторами // Строит. материалы. – 2008. – № 3. – С. 42–43.

83. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / П. Г. Комохов, В. Т. Ерофеев, Г. Е. Афиногенов [и др.]. – СПб. : Наука, 2010. – 192 с.

84. Иванов Ф. М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии / Ф. М. Иванов. – М. : Транспорт, 1968. – 176 с.

85. Иванов Ф. М. Опыт исследования и применения биоцидных (фунгицидных) строительных растворов / Ф. М. Иванов, Е. Л. Рогинская // Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий и сооружений. – М., 1989. – С. 175–179.

86. Иващенко Ю. Г. Полифункциональный органоминеральный модификатор для цементных композиций на основе отходов промышленности / Ю. Г. Иващенко, Н. А. Козлов, М. Л. Калета // Новые технологии в строительном материаловедении : материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск : НГАУ, 2012. – С. 134–139.

87. Изменение реологических свойств наномодифицированных цементных систем / Г. Скрипкюнас, Г. И. Яковлев, Е. А. Карпова, Э. А. Э. М. Мохамед // Пром. и гражд. стр-во. – 2017. – № 2. – С. 43–50.

88. Изотов В. С. Влияние добавок ускорителей твердения на свойства тяжелого бетона / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов // Строит. материалы. – 2010. – № 3. – С. 35–37.

89. Изотов В. С. Химические добавки для модификации бетона / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М. : Палеотип, 2006. – 244 с.

90. Ильичев В. Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В. Д. Ильичев, Б. В. Богаров, М. В. Горленко. – М. : Наука, 1985. – 172 с.

91. Интеллектуальный динамичный бетон / Б. Барраган, Х. Ронсеро, Р. Магаротто [и др.] // СР1 Междунар. бетон. пр-во. – 2011. – № 2. – С. 58–67.
92. Исаченко Б. Л. Характеристика бактериологических процессов в Черном и Азовском морях / Б. Л. Исаченко // Избр. тр. : в 3 т. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1951. – Т. 1. – С. 306–312.
93. Использование отходов производства ферросилиция / Б. Я. Трофимов, С. П. Горбунов, Ф. М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4. – С. 39–41.
94. Исследование деформационных характеристик бетонных образцов лазерно-интерференционными методами / А. Г. Кесарийский, В. И. Кондращенко, Д. А. Гребенщиков [и др.] // Вестн. гражд. инженеров [СПб]. – 2009. – № 4. – С. 154–159.
95. Исследование продукта выщелачивания плотины Шульбинской ГЭС / И. М. Кузнецова, Г. Г. Няникова, В. Я. Виноградов, М. В. Попов // Материалы конференции «Биологические проблемы экологического материаловедения». – Пенза, 1995. – С. 53–55.
96. Калашников В. И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев // Изв. вузов. Стр-во [Новосибирск]. – 2011. – № 12. – С. 40–45.
97. Калашников В. И. Влияние углеродных волокон на прочность порошкового бетона / В. И. Калашников, С. В. Ананьев, И. В. Ерофеева // Материалы Международной научно-практической конференции «Vedeckurokroknaprelomutysyachalety». – Praha, 2015. – С. 63–64.
98. Калашников В. И. Высокопрочные бетоны нового поколения / В. И. Калашников, И. В. Ерофеева // Materials of the XII International scientific and practical conference «Science without borders». – Sheffield, 2016. – P. 82–84.
99. Калашников В. И. Высокопрочные бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности / В. И. Калашников, В. М. Володин, И. В. Ерофеева // Материалы Международной научно-

практической конференции «Vedescurokroknaprelomutysyachalety». – Praha, 2015. – С. 65–67.

100. Калашников В. И. Изучение реологической активности известняковой муки для получения эффективных бетонов / В. И. Калашников, О. В. Тараканов, И. В. Ерофеева // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Актуальные достижения европейской науки» : в 23 т. – София, 2015. – Т. 13. – С. 88–90.

101. Калашников В. И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения / В. И. Калашников // Бетон и железобетон. – 2012. – № 1. – С. 82.

102. Калашников В. И. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов // Изв. вузов. Стр-во. – 2016. – № 4. – С. 38–37.

103. Калашников В. И. Сухие реакционно-порошковые бетонные смеси и перспективы их использования / В. И. Калашников, О. В. Тараканов, И. В. Ерофеева // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Актуальные достижения европейской науки» : в 23 т. – София, 2015. – Т. 13. – С. 90–93.

104. Калашников В. И. Терминология науки о бетоне нового поколения / В. И. Калашников // Строит. материалы. – 2011. – № 3. – С. 103–106.

105. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов / В. И. Калашников // Технология бетонов. – 2007. – № 5. – С. 8–10; № 6. – С. 8–11; 2008. – № 1. – С. 22–26.

106. Калашников В. И. Что такое порошково-активированный бетон нового поколения / В. И. Калашников // Строит. материалы. – 2012. – № 10. – С. 70–71.

107. Калашников В. И. Эффективные бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности / В. И. Калашников,

М. Н. Мороз, И. В. Ерофеева // Молодой ученый [Чита]. – 2015. – № 6 (86). – С. 189–191.

108. Калашников С. В. Тонкозернистые реакционно-порошковые дисперсно-армированные бетоны с использованием горных пород : дис... канд. техн. наук. – Пенза, 2006. – 181 с.

109. Калиновский М. И. Применение фибры для повышения трещиностойкости бетона / М. И. Калиновский // Транспорт. стр-во. – 2008. – № 3. – С. 7–9.

110. Каневская И. Г. Биологическое повреждение промышленных материалов / И. Г. Каневская. – Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1984. – 230 с.

111. Каприелов С. С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С. С. Каприелов, А. В. Шенфельд, Ю. Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4–7.

112. Каприелов С. С. Модификаторы серии МБ и бетоны с высокими эксплуатационными свойствами / С. С. Каприелов, А. В. Шенфельд // Технический бюллетень НИИЖБ. – М., 2002.

113. Каприелов С. С. Сверхвысокопрочный самоуплотняющийся фибробетон для монолитных конструкций / С. С. Каприелов, И. А. Чилин // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 3. – М. : МГСУ, 2014. – С. 158–164.

114. Каравайко Г. И. Бактериальная коррозия бетонов / Г. И. Каравайко, Т. В. Жеребятъева // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 306, № 2. – С. 477–481.

115. Карамова Н. С. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами : учеб.-метод. пособие / Н. С. Карамова, Г. В. Надеева, Т. В. Багаева. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2014. – 36 с.

116. Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России / В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, И. Р. Сибатуллин [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 5. – С. 76–83.

117. Карпенко Н. И. Конструкционные бетоны новых модификаций для облегченных каркасов энергоэффективных зданий / Н. И. Карпенко, В. Н. Ярмаковский // Рос. строит. комплекс. – 2011. – № 10. – С. 122–128.

118. Карпенко Н. И. Теория деформирования железобетона с трещинами / Н. И. Карпенко. – М. : Стройиздат, 1976. – 208 с.

119. Кинд В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В. В. Кинд. – Л. : Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.

120. Кинетика биоконверсии лигноцеллюлоз / Н. С. Мануковский, Н. С. Абросов, Л. Г. Косолапова. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 112 с.

121. Кириленко Т. С. Атлас родов почвенных грибов / Т. С. Кириленко. – Л. : Наука. Ленинград. отд-ние, 1967. – 304 с.

122. Коваль Э. З. Микодеструкторы промышленных материалов / Э. З. Коваль, Л. П. Сидоренко. – Киев : Наук. думка, 1989. – 190 с.

123. Кодыш Э. Н. Расчет железобетонных конструкций из тяжелого бетона по прочности, трещиностойкости и деформациям / Э. Н. Кодыш, Н. К. Никитин, Н. Н. Трёкин. – М. : АСВ, 2011. – 352 с.

124. Комохов П. Г. Нанотехнологии радиационного бетона / П. Г. Комохов // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5. – 22–23 с.

125. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, Я. Керене [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 1–2. – С. 3–7.

126. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина, А. А. Матвиевский [и др.] // Строит. материалы. – 2007. – № 11. – С. 56–58.

127. Кондращенко В. И. Оценка поведения легкого и тяжелого бетонов под нагрузкой методами лазерной интерферометрии / В. И. Кондращенко,

В. Н. Ярмаковский, А. Г. Кесарийский // Строит. материалы. – 2010. – № 3. – С. 13–15.

128. Кондращенко В. И. Состояние и перспектива возведения мостов с использованием легких бетонов / В. И. Кондращенко, В. Н. Ярмаковский, Е. Н. Гузенко / Транспорт. стр.-во. – 2007. – № 9. – С. 8–12.

129. Королев Е. В. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микроразмерных гидросиликатов бария / Е. В. Королев, А. Н. Гришина, А. Б. Сатюков // Нанотехнологии в строительстве : интернет-журн. – 2014. – № 4 (26). – С. 90–103.

130. Коромова Н. С. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами : учеб.-метод. пособие / Н. С. Коромова, Г. В. Надеева, Т. В. Богаева. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2014. – 36 с.

131. Коротких Д. Н. Закономерности разрушения структуры высокопрочных цементных бетонов на основе анализа полных равновесных диаграмм их деформирования (ч. 1) / Д. Н. Коротких // Вестн. Волгоград. гос. архитектурно-строит. ун-та. Сер.: Стр.-во и архитектура. – 2010. – Вып. 26 – С. 56–67.

132. Коротких Д. Н. Трещиностойкость современных цементных бетонов (проблемы материаловедения и технологии) : монография / Д. Н. Коротких. – Воронеж : Воронеж. ГАСУ, 2014. – 141 с.

133. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гусев. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.

134. Кряжев Д. В. Роль факторов климатического старения в оценке устойчивости полимерных материалов к действию микроскопических грибов / Д. В. Кряжев, В. Ф. Смирнов // Пласт. массы. – 2010. – № 6. – С. 46–48.

135. Кузнецова Т. В. Активные минеральные добавки и их применение / Т. В. Кузнецова, З. Б. Энтин, Б. С. Альбац // Цемент. – 1981. – № 10. – С. 6–8.

136. Лесовик В. С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В. С. Лесовик // Строит. материалы. –

2006. – № 28. – С. 18–20.

137. Логанина В. И. Структурообразование цементного камня в присутствии добавки на основе аморфных алюмосиликатов / В. И. Логанина, К. В. Жегера, И. В. Жерновский // Вестн. гражд. инженеров. – 2016. – № 3 (56). – С. 142–148.

138. Лугаускас А. Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. Биологические повреждения / А. Ю. Лугаускас, А. Н. Микульскенеб, Д. Ю. Шляужене. – М. : Наука, 1987. – 340 с.

139. Лугаускас А. Ю. Поражение полимерных материалов микромицетами / А. Ю. Лугаускас, Л. И. Левинскайте, Д. И. Лукшайте // Пласт. массы. – 1991. – № 2. – С. 24–28.

140. Макридин Н. И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 2 / Н. И. Макридин, И. Н. Максимова, Ю. В. Овсякова // Строит. материалы. – 2011. – № 7. – С. 72–75.

141. Макридин Н. И. О структурообразовании цементных композиций в присутствии суперпластификатора С-3 / Н. И. Макридин, В. Н. Вернигорова // Шестая Национальная конференция с международным участием по механике и технологии композиционных материалов. – София, 1991. – С. 4.

142. Малюк В. Д. О нормировании требований по морозостойкости бетона для морских сооружений / В. Д. Малюк // Транспорт. стр-во. – 2010. – № 3. – С. 32–34.

143. Массоперенос в системе «бетон – агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, Н. С. Касьяненко, В. А. Хрунов // Вестн. Отд-ния строит. Наук РААСН. – 2011. – № 15. – С. 216–219.

144. Математическое моделирование процесса поражения полимерных материалов микромицетами / С. А. Семенов, М. А. Шафиров, В. Н. Воробьев [и др.] // Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений. – Н. Новгород, 1991. – С. 33–37.

145. Математическое моделирование процессов динамического разрушения бетона / Н. Н. Белов, П. В. Дзюба, О. В. Кабанцев [и др.] // Механика твердого тела. – 2008. – № 2. – С. 124–133.

146. Матвеева О. И. Цементные бетоны с композитным фоброармированием для автомобильных дорог, эксплуатируемых в климатических условиях Якутии / О. И. Матвеева, И. Г. Васильев, И. Р. Павлюкова // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. – М. : МГСУ, 2014. – Т. 3. – С. 173–182.

147. Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом / Л. А. Урханова, С. А. Лхасаранов, В. Е. Розина, С. Л. Буянтуев // Строит. материалы. – 2015. – № 6. – С. 45–49.

148. Меркулов С. И. Основные теории реконструкции железобетона / С. И. Меркулов. – Курск : КГТУ, 2009. – 248 с.

149. Мещерин В. Добавки и дополнительные компоненты в современной технологии производства / В. Мещерин, М. Катц // СРІ Междунар. бетон. пр-во. – 2011. – № 11. – С.14–21.

150. Микробиологическое разрушение материалов : учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Е. А. Морозов [и др.]. – М. : АСВ, 2008. – 128 с.

151. Миракян М. Е. Очерки по профессиональным грибковым заболеваниям / М. Е. Миракян. – Ереван, 1981. – 134 с.

152. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженков, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М. : АСВ, 2006. – 368 с.

153. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях / С. С. Каприелов, В. И. Травуш, Н. И. Короленко [и др.] // Строит. материалы. – 2008. – № 3. – С. 9–13.

154. Морозов Н. М. Структурные особенности высокопрочных песчаных бетонов / Н. М. Морозов, В. Г. Хозин, Н. М. Красникова // Бюл. стрит. техники. – 2017. – № 2 (990). – С. 46–48.

155. Москвин В. М. Бетон для морских гидротехнических сооружений / В. М. Москвин. – М. : Машиностроение, 1949. – 131 с.
156. Мощанский Н. А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в агрессивных средах / Н. А. Мощанский. – М. : Стройиздат, 1962. – 235 с.
157. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988. – 304 с.
158. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, М. Н. Мороз [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 5. – С. 88–91.
159. Несветаев Г. В. Гиперпластификаторы «Melflux» для сухих строительных смесей и бетонов / Г. В. Несветаев, А. Н. Давидюк // Строит. материалы. – 2010. – № 3. – С. 38–40.
160. Несветаев Г. В. О влиянии суперпластификаторов на пористость цементного камня / Г. В. Несветаев, И. В. Корчагин, Ю. И. Потапова // Науч. обозрение. – 2014. – № 7. – С. 837–841.
161. Несветаев Г. В. Оценка эффективности суперпластификаторов применительно к отечественным цементам / Г. В. Несветаев, А. В. Налимова // Вторая Международная конференция. – Ростов н/Д, 2002. – С. 269–274.
162. Нечаева Н. Б. Роль микроорганизмов в растворении цемента и бетона / Н. Б. Нечаева // Микробиология. – 1938. – Т. 7, № 6. – С. 732–742.
163. Новичков П. И. Теоретические основы конструирования железобетонных элементов с учетом сопротивления физическим и химическим воздействиям / П. И. Новичков. – СПб. : Наука, 2011. – 216 с.
164. Новые модифицированные бетоны в конструкциях высотных зданий / С. С. Каприелов, А. В. Шенфельд, Г. С. Кардумян // II Международный форум архитектуры, строительства, реконструкции городов, строительных технологий и материалов, 11–13 нояб. 2008 г. – М., 2008. г. Москва. – С. 29–38.
165. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов,

совместно размолотых с цементом или минеральными породами / В. И. Калашников, М. Н. Мороз, О. В. Тараканов [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 9. – С. 70–75.

166. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н. И. Карпенко, С. Н. Карпенко, В. Н. Ярмаковский, В. Т. Ерофеев // Academia. Архитектура и стр-во. – 2015. – № 1. – С. 93–102.

167. Овчинников И. И. Долговечность железобетонной балки в условиях хлоридной агрессии / И. И. Овчинников, В. Н. Мигунов // Строит. материалы. – 2012. – № 8. – С. 76–84.

168. Оптимизация составов цементных композитов с фунгицидными добавками на основе гуанидина / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Д. А. Светлов [и др.] // Приволж. науч. журн. – 2014. – № 2. – С. 41–51.

169. Опыт возведения уникальных конструкций из модифицированных бетонов на строительстве комплекса «Федерация» / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Ю. А. Киселева [и др.] // Пром. и гражд. стр-во. – 2006. – № 8. – С. 20–22.

170. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, Ф. Н. Иванов, А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1990. – № 12. – С. 15–17.

171. Пантелеев А. С. Цементы с минеральными добавками-микронаполнителями / А. С. Пантелеев, В. Н. Колбасов, Е. С. Савин // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1964. – Вып. 45. – С. 19–24.

172. Пауэрс Т. К. Физическая структура портландцементного теста / Т. К. Пауэрс // Химия цемента / под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М., 1969. – 560 с.

173. Первушин Ю. В. Моделирование кинетики обрастания микроорганизмами полимерных материалов / Ю. В. Первушин, О. Г. Бобров // Пласт. массы. – 1980. – № 8. – С. 69–71.

174. Петров В. П. Пористые заполнители и легкие бетоны. Материаловедение. Технология производства / В. П. Петров, Н. И. Макридин, В. Н. Ярмаковский. – Самара : Изд-во СГАСУ, 2009. – 435 с.

175. Пидопличко Н. М. Атлас мукоральных грибов / Н. М. Пидопличко, А. А. Милько. – Киев : Наук. думка, 1971. – 116 с.

176. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред / В. М. Москвин, С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1975. – 240 с.

177. Полак А. Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций / А. Ф. Полак. – Уфа : Изд-во Уфим. нефт. ин-та, 1983. – 116 с.

178. Попов В. М. Долговечность железобетонных конструкций в условиях Крайнего Севера / В. М. Попов, О. А. Герфанов, В. И. Морозов // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : в 7 т. – М., 2014. – Т. 3. – С. 356–366.

179. Попов В. М. Экспериментально-аналитические исследования несущей способности железобетонных изгибаемых элементов при температурно-влажностных воздействиях / В. М. Попов, И. В. Хомякова // Проектирование и строительство транспортных объектов в условиях Республики Саха (Якутия) : материалы науч.-практ. конф., 2–5 апр. 2003 г., г. Якутск. – Якутск, 2004.

180. Применение отходов ферросплавного производства с пониженным содержанием микрокремнезема / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, В. В. Пирожников [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – № 3. – С. 22–24.

181. Прочность и деформативность железобетонных конструкций при запроектных воздействиях / Г. А. Гениев, В. И. Колчунов, Н. В. Ключева, А. И. Никулин. – М. : АСВ, 2004. – 216 с.

182. Прочность и параметры разрушения цементных композитов : монография / И. Н. Максимова, Н. И. Макридин, В. Т. Ерофеев, Ю. П. Скачков. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – 360 с.

183. Пустовгар А. П. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бурьянов, П. Г. Василек // Строит. материалы. – 2010. – № 12. – С. 61–64.

184. Пухаренко Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей /

Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // Строит. материалы. – 2006. – № 8. – С. 11–13.

185. Пухонто Л. М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений (силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен) / Л. М. Пухонто. – М. : АСВ, 2004. – 424 с.

186. Разработка способов повышения биостойкости строительных материалов / Б. В. Гусев, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.] // Пром. и гражд. стр-во. – 2012. – № 4. – С. 52–58.

187. Рамачандран В. Добавки в бетон : справ. пособие / В. Рамачандран. – М. : Стройиздат, 1988. – 286 с.

188. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика : избр. тр. / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 384 с.

189. Римшин В. И. Элементы теории развития бетонных конструкций с неметаллической композитной арматурой / В. И. Римшин, С. И. Меркулов // Пром. и гражд. стр-во. – 2015. – № 5. – С. 38–42.

190. Ржаницын А. Р. Теория расчета строительных конструкций на надежность / А. Р. Ржаницын. – М. : Стройиздат, 1978. – 239 с.

191. Рожанская А. М. Бициды в борьбе с коррозией бетона / А. М. Рожанская, И. А. Козлова, Е. И. Андреюк // Биоповреждения и защита материалов бицидами. – М., 1988. – С. 82–91.

192. Рождественский С. С. Испытание строительных материалов резонансным методом / С. С. Рождественский // Строит. материалы. – 1960. – № 12. – С. 27–29.

193. Розенталь Н. К. Вопросы коррозионной стойкости бетона при воздействии биологических активных сред / В. К. Розенталь, Г. В. Чехний // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Международ.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. – М. : МГСУ, 2014. – Т. 3. – С. 367–376.

194. Розенталь Н. К. Долговечность железобетонных конструкций Кислогубской приливной электростанции в Арктике / Н. К. Розенталь, И. Н. Усачев, А. В. Галашов // Технологии бетона. – 2014. – № 1. – С. 22–26.

195. Розенталь Н. К. Коррозия цементных материалов, вызванная воздействием грибков / Н. К. Розенталь, Г. В. Чехний, А. И. Мельникова // Бетон и железобетон. – 2000. – № 6. – С. 23–26.

196. Розина В. Е. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема / В. Е. Розина, Л. А. Урханова // Вестн. ИрГТУ. – 2011. – № 10. – С. 97–100.

197. Роль аморфного микрокремнезема в процессах структурообразования и упрочнения бетона / В. В. Бабков, Р. Р. Сохибгареев, Ром. Р. Сохибгареев [и др.] // Строит. материалы. – 2010. – № 6. – С. 44–46.

198. Роль дисперсности и качества кварцевого песка на реологию и прочностные свойства суспензионного бетона / С. В. Ананьев, С. В. Аксенов, И. В. Ерофеева, В. И. Калашников // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Наука и инновации. Строительство и архитектура»: в 23 т. – София, 2014. – Т. 10. – С. 40–44.

199. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения / В. И. Калашников, О. В. Суздальцев, Р. А. Дрянин, Г. П. Сехпосян // Изв. высш. учеб. заведений. Стр-во. – 2014. – № 7. – С. 11–21.

200. Рояк С. М. Специальные цементы : учеб. пособие / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М. : Стройиздат, 1983. – 279 с.

201. Рубенчик Л. И. Микроорганизмы как фактор коррозии бетонов и металлов / Л. И. Рубенчик // Докл. АН УССР. – Киев, 1950. – 64 с.

202. Румянцева В. Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций / В. Е. Румянцева, В. С. Коновалова, Н. М. Виталова // Стр-во и реконструкция. – 2014. – № 4 (54). – С. 65–71.

203. Самоуплотняющиеся бетоны с низким удельным расходом цемента на единицу прочности бетона / Е. В. Гуляева, С. В. Аксенов,

И. В. Ерофеева, В. И. Калашников // Материалы XII Междунар. науч.-практ. конф. «Наука и инновации. Строительство и архитектура» : в 23 т. – София, 2014. – Т. 10. – С. 38–40.

204. Самоуплотняющийся бетон с мелкоизмельченным карбонатом кальция / И. Пайарес, Х. Барбара, Б. Барраган, Г. Рамос // Междунар. бетон. пр-во. – 2012. – № 1. – С. 34–38.

205. Сватовская Л. Б. Активированное твердение цементов / Л. Б. Сватовская, М. М. Сычев. – Л. : Стройиздат, 1983. – 160 с.

206. Свиридов В. Н. Оценка долговечности бетона в конструкциях морских сооружений по опыту строительства на Дальнем Востоке / В. Н. Свиридов, В. Д. Малок // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. – М., 2014. – Т. 3. – С. 388–398.

207. Селяев В. П. Химическое сопротивление цементных композитов при совместном действии нагрузок и агрессивных сред / В. П. Селяев, Л. М. Ошкина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 152 с.

208. Сизов В. П. Прочность бетона на ВНВ / В. П. Сизов // Бетон и железобетон. – 1991. – № 12. – С. 14–15.

209. Смоляго Г. А. Расчет сборно-монолитных железобетонных конструкций по образованию трещин с учетом коррозии / Г. А. Смоляго // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. – М., 2014. – Т. 1. – С. 358–364.

210. Соколов В. А. Кислотоупорные футеровочные, винипластовые и гуммировочные работы : учеб. пособие / В. А. Соколов, Е. И. Чекулаева. – М. : Высш. шк., 1990. – 175 с.

211. Соломатов В. И. Интенсивная технология бетона / В. И. Соломатов, Н. К. Тахиров. – М. : Стройиздат, 1989. – 284 с.

212. Соломатов В. И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Новые композиционные материалы в строительстве. – Саратов, 1981. – С. 5–9.

213. Соломатов В. И. Роль минерального наполнителя в твердении композиций на основе цементных вяжущих / В. И. Соломатов, В. Д. Кузьменко // Композиционные строительные материалы с использованием отходов промышленности. – Пенза, 1988. – С. 15–17.

214. Соломатов В. И. Строительные биотехнологии и биокомпозиты / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. Т. Ерофеев. – М. : Стройиздат, 1998. – 166 с.

215. Соломатов В. И. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1984. – № 8. – С. 59–64.

216. СП 28.133330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. – М., 2012. – 17 с.

217. Старцев С. А. Биоповреждение строительных конструкций как фактор, снижающий долговечность зданий и сооружений / С. А. Старцев // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. – СПб., 2007. – С. 20–24.

218. Степанова В. Ф. Современные проблемы обеспечения долговечности железобетонных конструкций / В. Ф. Степанова, В. Р. Фаликман // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : пленар. докл. III Всерос. и II Междунар. конф. по бетону и железобетону. – М., 2014. – С. 275–289.

219. Степанова В. Ф. Эффективные способы вторичной защиты железобетонных конструкций на основе полимерных композиций Консолид и ВУК / В. Ф. Степанова, С. Е. Соколова, Б. И. Шаповал // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 11. – С. 39–41.

220. Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В. В. Бабков, В. Н. Мохов, С. М. Капитонов, П. Г. Комохов. – Уфа : [б. и.], 2002. – 376 с.

221. Сулейманова Л. А. Высокоплотные составы вибропрессованных бетонов / Л. А. Сулейманова, И. А. Погорелова, М. В. Малюкова // Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 48–50.

222. Супер- и гиперпластификаторы. Микрокремнеземы. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности / В. И. Калашников, В. М. Володин, М. Н. Мороз [и др.] // Молодой ученый [Чита]. – 2014. – № 19 (78). – С. 207–210.

223. Сулова М. Ю. Распространение и разнообразие спорообразующих бактерий рода *Bacillus* в водных экосистемах : дис... канд. биол. наук / М. Ю. Сулова. – Улан-Удэ, 2007. – 163 с.

224. Теоретическое обоснование получения бетонов на основе электрохимически- и электромагнитно-активированной воды затворения / Ю. М. Баженов, В. Т. Фомичев, В. Т. Ерофеев [и др.] // Интернет-вестн. ВолгГАСУ. Сер. Политемат. – 2012. – Вып. 2 (22).

225. Технологические аспекты получения высокоэффективных модифицированных бетонов заданных свойств / Е. В. Ткач, Д. В. Орешкин, В. С. Семенов, В. С. Грибова // Пром. и гражд. стр-во. – 2012. – № 4. – С. 65–67.

226. Тимашев В. В. Свойства цементов с карбонатными добавками / В. В. Тимашев, В. М. Колбасов // Цемент. – 1981. – № 10. – С. 10–12.

227. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в легкой и текстильной промышленности) / В. Б. Тихомиров. – М. : Легк. индустрия, 1974. – 263 с.

228. Травуш В. И. Некоторые направления развития теории живучести конструктивных систем зданий и сооружений / В. И. Травуш, В. И. Колчунов, Н. В. Ключева // Пром. и гражд. стр-во. – 2015. – № 3. – С. 4–9.

229. Туркова З. А. Микрофлора материалов на минеральной основе и вероятные механизмы их разрушения / З. А. Туркова // Микология и фитопатология. – 1974. – Т. 8, вып. 3. – С. 219–226.

230. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1980. – 320 с.

231. Ушеров-Маршак А. В. Бетонведение: современные этюды / А. В. Ушеров-Маршак. – Харьков : Раритеты Украины, 2016. – 135 с.

232. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах / В. Р. Фаликман // Пром. и гражд. стр-во. – 2013. – № 1. – С. 31–34.
233. Фаликман В. Р. Новые эффективные высокопрочные бетоны / В. Р. Фаликман // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. – 2011. – № 1. – С. 48–54.
234. Федорцов А. П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения / А. П. Федорцов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – 464 с.
235. Федосов С. В. Сульфатная коррозия бетона / С. В. Федосов, С. М. Базанов. – М. : АСВ, 2003. – 192 с.
236. Физико-механические свойства и биостойкость цементов, модифицированных серноокислым натрием, фтористым натрием и полигексаметиленгуанидинстеаратом / В. Т. Ерофеев, А. И. Родин, А. Д. Богатов [и др.] // Изв. Тул. гос. ун-та. Техн. науки. – 2013. – № 7–2. – С. 292–310.
237. Фокин Г. А. Волновая технология разработки строительных материалов на минеральном вяжущем / Г. А. Фокин, Н. Г. Вилкова, Н. А. Шапошников // Регион. архитектура и стр-тво. – 2016. – № 1 (26). – С. 48–54.
238. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М. : Наука, 1967. – 490 с.
239. Фудзии Т. Механика разрушения композиционных материалов : пер. с яп. / Т. Фудзии, М. Дзако. – М. : Мир, 1982. – 232 с.
240. Хархардин А. Н. Критический размер микро- и наночастиц, при котором проявляются их необычные свойства / А. Н. Хархардин, В. В. Строкова, М. И. Кожухова // Изв. вузов. Стр-во. – 2012. – № 10. – С. 109–115.
241. Хердтл Р. Долговечность бетонов на основе многокомпонентных цементов / Р. Хердтл, М. Дитерманн, К. Шмидт // Цемент и его применение. – 2011. – № 1. – С. 76–80.

242. Химические добавки для бетонов : сб. науч. тр. / НИИ бетона и железобетона / под ред. В. Г. Батракова, В. Р. Фаликмана. – М. : НИИЖБ, 1987. – 169 с.

243. Цементные композиты на основе магнитно- и электрохимически активированной воды затворения : монография / Ю. М. Баженов, С. В. Федосов, В. Т. Ерофеев [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2011. – 128 с.

244. Чередниченко Т. Ф. Оптимизация зернового состава кварцевого песка – как фактор ресурсосбережения в строительстве / Т. Ф. Чередниченко, В. Д. Тухарели, Б. А. Абухба // Инженер. вестн. Дона. – 2016. – Т. 43, № 4 (43). – С. 132.

245. Черкасов В. Д. Алгоритм проектирования состава вибропоглощающего композита / В. Д. Черкасов, Ю. В. Юркин, В. В. Авдонин // Регион. архитектура и стр-во. – 2013. – № 3 (17). – С. 28–31.

246. Чернышов Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строит. материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С. 30–32.

247. Читаишвили Т. Г. Типовые бактерии как фактор коррозии бетонных сооружений, омываемых сероводородными минерализованными водами / Т. Г. Читаишвили, Э. Н. Гуджеджиани // Биоповреждения в строительстве. – М., 1984. – С. 193–199.

248. Чуйко А. В. Органогенная коррозия / А. В. Чуйко. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1978. – 232 с.

249. Шейкин А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховской, М. И. Бруссер. – М. : Стройиздат, 1983. – 254 с.

250. Шейнфельд А. В. Контроль качества высокопрочных бетонов классов В60 и В90 при возведении монолитных конструкций / А. В. Шейнфельд, Ю. А. Киселева, Л. В. Путырская // Строит. материалы. – 2012. – № 1. – С. 7–10.

251. Шейнфельд А. В. Особенности возведения и выдерживания кон-

струкций высотных зданий из высокопрочных бетонов классов В60-В100 в зимний период / А. В. Шейнфельд, А. В. Тарычев, С. С. Каприелов // Высот. здания. – 2013. – № 3. – С. 104–109.

252. Шейнфельд А. В. Техничко-экономическая эффективность применения высокопрочных бетонов / А. В. Шейнфельд // Высокопрочные цементные бетоны: технологии, конструкции, экономика. – Казань, 2016. – С. 84.

253. Шестоперов С. В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С. В. Шестоперов. – М. : Стройиздат, 1966. – 217 с.

254. Шилин А. А. Эффективность ремонта железобетонных конструкций инженерных сооружений / А. А. Шилин // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. – СПб., 2007. – С. 29–34.

255. Штарк Й. Щелочная коррозия бетона / Й. Штарк. – Киев : Профессия, 2010. – 144 с.

256. Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидными смолами и аминопроизводными соединениями / В. Т. Ерофеев, Ю. А. Соколова, А. Д. Богатов [и др.] ; под общ. ред. акад. РААСН Ю. А. Соколовой и чл.-кор. РААСН В. Т. Ерофеева. – М. : Палеотип, 2008. – 244 с.

257. Эффективные сухие смеси для ремонтных и восстановительных работ / В. С. Лесовик, Л. Х. Загороднюк, Д. А. Беликов [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 7. – С. 82–85.

258. Яковлев Г. И. Высокопрочный бетон с дисперсными добавками / Г. И. Яковлев, Г. Д. Федорова, И. С. Полянских // Пром. и гражд. стр-во. – 2017. – № 2. – С. 35–42.

259. Ярмаковский В. Н. О методе расчета железобетонных конструкций по долговечности / В. Н. Ярмаковский // Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред. – М., 1975. – С. 34–38.

260. Ярмаковский В. Н. Прочностные и деформативные характеристики бетона при низких отрицательных температурах / В. Н. Ярмаковский // Бетон и железобетон. – 1971. – № 10. – С. 24–25.

261. Aitchin P.-C. High-Performance Concrete Demystified / P.-C. Aitchin, A. Neville // *Concr. Irrern.* – 1993. – Vol. 15, № 1. – P. 21–26.
262. Alum A. Cement-based biocide coatings for controlling algal growth in water distribution canals / A. Alum // *Cement & Concrete Composites.* – 2008. – Vol. 30(9). – P. 839–847.
263. Bonde G. I. Bacillus from marine habitats: Allocation to phenotypes established by numerical techniques / G. I. Bonde // *The Aerobic Endospore-Forming Bacteria: Classification and Identification* – London : Academic Press, 1981. – P. 181–215.
264. Characterization of Bacillus strains of marine origin / E. P. Ivanova, M. V. Vysotskii, V. I. Svetashev [et al.] // *Int. Microbiol.* – 1999. – Vol. 2. – P. 267–271.
265. Computer simulation of concrete mix by discrete element method / V. Mechtcherine, I. Curosu, K. Krenzer, S. Shyshko // *Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. – М., 2014. – Т. 4. – С. 228–239.*
266. De Larrard. Optimization of ultrahigh-performance concrete by the use of a packing model / De Larrard, F. Sedran // *Cem Concrete Res.* – 1994. – Vol. 24 (6). – P. 997–1008.
267. Design and Control of Concrete Mixtures. The Guide to Application, Methods, and Materials. Eighth Canadian Edition // Cement Association of Canada. – Ottawa, 2011. – 411 p.
268. Diversity and bioactive potential of endospore-forming bacteria cultured from the marine sponge *Haliclona simulans* / R. W. Phelan, J. A. O'Halloran, J. Kennedy [et al.] // *J. Appl. Microbiol.* – 2012. – Vol. 112. – P. 65–78.
269. Diversity and phylogeny of culturable spore-forming Bacilli isolated from marine sediments / B. Ettoumi, N. Raddadi, S. Borin [et al.] // *J Basic Microbiol.* – 2009. – Vol. 49. – P. 13–23.
270. Domsch K. H. Compendium of soil fungi / K. H. Domsch, W. T. N. Anderson/ - London ; N. V. ; Toronto ; Sydney : Acad. press., 1980.

271. Draft Genome Sequence of Antimicrobial-Producing *Clostridium* sp. JC272, Isolated from Marine Sediment / L. Tushar, T. S. Sasi Jyothsna, C. Sasikala, C. V. Ramana // *Genome Announc.* – 2015. – Vol. 3(3). – pii: e00650-15.
272. Javaherdashti R. Microbiologically Influenced Corrosion an Engineering Insight / R. Javaherdashti. – London : Springer-Verlag, 2008. – 164 p.
273. Jost K. N. Relation between the Cristal Structures of Calcium Silicates and their Reactivity against Water / K. N. Jost, B. Zimmer // *Cem. and Concr. Res.* – 1984. – Vol. 14. – P. 177–184.
274. Jwerson W. P. Mechanism of microbial corrosion. Biodeterioration of Materials. Univ. of Aston in Birmingham, 1978. – 28 p.
275. Lightweight Aggregate Concrete. Codes and standards. State-of-art. Prepared by fib Task Group TG 8.1. CEB-FIP (fib). – Stuttgart, 1999.
276. Microbiologically influenced corrosion in dairy effluent / B. Ramesh Babu, S. Maruthamuthu, A. Rajasekar [et al.] // *Spring.* – 2006. – Vol. 3, № 2. – P. 159–166.
277. Miranda C. A. Species-level identification of *Bacillus* strains isolates from marine sediments by conventional biochemical, I6S rRNA gene sequencing and inter-tRNA gene sequence lengths analysis / C. A. Miranda, O. B. Martins, M. M. Clementino // *Antonie Van Leeuwenhoek.* – 2008. – Vol. 93. – P. 297–304.
278. Okada K. Durability of concrete constructions / K. Okada // *Cement and Concrete.* – 1986. – № 470.
279. Phylogeny of marine *Bacillus* isolates from the Gulf of Mexico / J. L. Siefert, M. Larios-Sanz, L. K. Nakamura [et al.] // *Curr. Microbiol.* – 2000. – Vol. 41. – P. 84–88.
280. Pomeroy S. D. Concrete structures durability / S. D. Pomeroy // *Sump. Concrete durability.* – London, 1985.
281. Raper K. B. The genus *Aspergillius* / K. B. Raper, D. I. Fennel. – Baltimore : Williams and Wilkins, 1965. – 686 p.
282. Regourd M. Microstructure of concrete in aggressive environments

ASTM / M. Regourd, H. Homan, B. Morturcux // ASTM Special Technical Publication [Philadelphia]. – 1980. – № 961. – P. 253–268.

283. Richard P., Cheurezu. Composition of Reactive Powder Concrete / P. Richard, M. Cheurezu // Cem. Coner. Res. – 2001. – Vol. 25, № 7. – P. 1501-1511.

284. Sand W. Biodeterioration of concrete by thiobacilli and nitroifying bacteria / W. Sand, E. Bock // Mater. et Techn. – 1990. – Vol. 78. – P. 70–72.

285. Subramani R. Marine actinomycetes: an ongoing source of novel bio-active metabolites / R. Subramani, W. Aalbersberg // Microbiol. Kes. – 2012. – Vol. 167. – P. 571–580.

286. Videla H. A. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future / H. A. Videla, L. K. Herrera // International Microbiology. – 2005. – № 8. – P. 169–180.

Приложение А

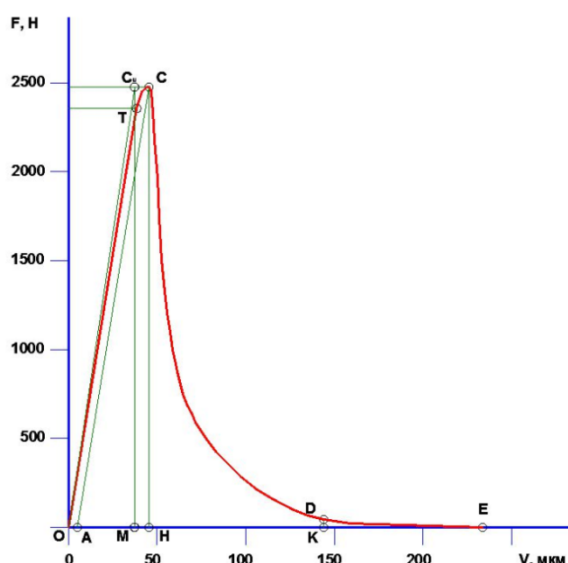


Рисунок А.1 – Равновесная диаграмма деформирования образца Ф-1-2

Алгоритм выполняемых операций при определении трещиностойкости:

– с начала прямолинейного нисходящего участка диаграммы, т. е. из точки D , где выполняется условие $(dF/dV) \sim \text{const}$, проводили отрезок DK , перпендикулярный оси OV ;

– из точки C опускали перпендикуляр CH к оси OV и линию CA , параллельную упругой линии OT ;

– определяли величину отрезка OM из выражения

$$V_{ui}^c = V_e \frac{1 + 2,8\varphi^2}{1 + 2,8\varphi^2 + 6\varphi \left[\left(\frac{\lambda}{1-\lambda} \right)^2 \cdot (5,58 - 19,57\lambda + 36,82\lambda^2 - 34,94\lambda^3 + 12,77\lambda^4) \right]}, \quad (\text{A.1})$$

где $\lambda = a_0/b$; $\varphi = b/L_0$; V_e – упругие перемещения образца (отрезок AH на рис. А.1);

– из точки M восстанавливали перпендикуляр MC_u^c к оси OV до пересечения с линией CC_u^c , параллельной оси OV . Точку O соединяли с точкой C_u^c отрезком OC_u^c .

Использование равновесной диаграммы позволяет определять энергетические и силовые характеристики испытуемого материала.

Пользуясь средствами AutoCAD, определяли площади на равновесной диаграмме, которые соответствуют энергозатратам (W , МДж), связанным с: W_m – процессами развития и слияния микротрещин до формирования магистральной трещины статического разрушения (равны площади $OTCA$ на рисунке А.1); W_e – упругим деформированием до начала движения магистральной трещины статического разрушения (равны площади ACH на рисунке А.1); W_i – локальным статическим деформированием в зоне магистральной трещины (равны площади $HCDK$ на рисунке А.1).

Вычисляя площадь треугольника $OC^c_{ui}M$, определяли расчетные энергозатраты на упругое деформирование сплошного образца:

$$W_{ui}^c = F_m * V_{ui}^c / 2, \quad (A.2)$$

где F_m – максимальное значение усилия, достигнутое в ходе испытаний.

Значения удельных энергозатрат G , МДж/м², вычисляли по соответствующим формулам.

G_i – удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины:

$$G_i = \frac{W_m + W_e}{t(b - a_0)}, \quad (A.3)$$

где $t = b$ – геометрические размеры поперечного сечения образца; a_0 – длина начальной трещины.

G_F – удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение:

$$G_F = \frac{W_i + W_e}{t(b - a_0)}. \quad (A.4)$$

G_{CE} – полные удельные упругие энергозатраты на статическое деформирование образцов до разделения его на части:

$$G_{CE} = \frac{W_{CE}}{t(b - a_0)} \quad (A.5)$$

Влияние технологических факторов на трещиностойкость бетона оценивается в двух областях работы образца – до момента страгивания маги-

стральной трещины и после ее страгивания вплоть до разделения образца на две части.

До момента страгивания магистральной трещины критериями трещиностойкости служат: W_m – энергозатраты, МДж, равные площади *ОТСА* на рисунке А.1; W_i – энергозатраты, МДж, равные площади *НСДК* на рисунке А.1; G_i – удельные энергозатраты, вычисляемые по формуле (А.3), а также статический джей-интеграл, МДж/м², вычисляемый по формуле

$$J_i = \frac{W_m + W_e - W_{ui}}{b(b - a_0)}. \quad (\text{А.6})$$

K_i – статический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{1/2}:

$$K_i = \sqrt{G_i \cdot E_b}, \quad (\text{А.7})$$

где статический модуль упругости бетона E_b , МПа, вычисляется по формуле

$$E_b = \frac{F_c}{V_{ui}^c} \frac{L_0^3}{4b^4}. \quad (\text{А.8})$$

После страгивания трещины и вплоть до разделения образца на две части критериями трещиностойкости являются: W_i – энергозатраты, равные площади *НСДК* на рисунке А.1; G_F – удельные энергозатраты, вычисляемые по формуле (А.4); K_c – критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{1/2}, вычисляемый по формуле

$$K_c = \sqrt{G_{CE} E_b}. \quad (\text{А.9})$$

По результатам испытаний формируются итоговые таблицы А.1, А.2, А.3.

Формы таблиц с результатами испытания образца на трещиностойкость

Таблица А.1

Дата испытаний: 21 июля 2016 г.

Определение характеристик трещиностойкости образца № Т17-5

Исходные данные

Состав образца	Режимы отверждения	Геометрические размеры образца					Масса образца, кг	Плотность образца, кг/м ³	Влажность (весовая), %	Примечание
		L·10 ³	B·10 ³	H·10 ³	A ₀ ·10 ³	L ₀ ·10 ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		160	40	40	4	120				

Примечание: L – длина образца; B – ширина; H – высота; A₀ – длина наведенной в образце трещины; L₀ – расстояние между опорами образца.

Таблица А.2

Значения нагрузки F, Н, величины перемещений V, м, в характерных точках на кривой «F–V»

С		Н		Т		А		D		M		E	
F _c ·10 ³	V _c ·10 ³	F _H ·10 ³	V _H ·10 ³	F _T ·10 ³	V _T ·10 ³	F _A ·10 ³	V _A ·10 ³	F _D ·10 ³	V _D ·10 ³	F _M ·10 ³	V _M ·10 ³	F _E ·10 ³	V _E ·10 ³
2503.0	32.0	0.0	32.0	2385	18.8	0.0	11.8	22	219	0.0	18.2	0.0	278.0

Таблица А.3

Расчетные характеристики материала

Энергетические характеристики							Трещиностойкость		Свойства бетона			
W _e , Дж	W _m , Дж	W _i , Дж	W _{ul} , Дж	G _i , Дж	G _F , Дж	J _j , Дж	K _i , МПа·м ^{1/2}	R _{тbf} , МПа	E, МПа	X _{сF} , м	R _{pp} , МПа	R, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,024 8	0,029 39	0,193381	0,022797	37,44375	151,5008	21,61228	0,931784	6,436214	23187,38	0,084802		

Примечание: W_e – энергозатраты на упругое деформирование образца до начала движения магистральной трещины; W_m – то же, на процессы развития и слияния микротрещин; W_i – то же, на локальное статическое деформирование в зоне магистральной трещины; W_{ul} – то же, на упругое деформирование сплошного образца; G_i – удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины; G_F – то же, на статическое разрушение; J_j – статический джей-интеграл; K_i – статический коэффициент интенсивности напряжений; R_{тbf} – прочность бетона на растяжение при изгибе; X_{сF} – критерий, характеризующий хрупкость испытуемого материала; R_{pp} – прочность на растяжение при раскалывании, вычисляемая как среднее арифметическое двух показателей; R – то же, прочность на сжатие (величины R_{pp} и R устанавливаются проведением дополнительных испытаний).

Приложение Б

Режимы термоциклических испытаний образцов «Арктика» и «Тропики» в климатической камере ФГУП «ВИАМ»

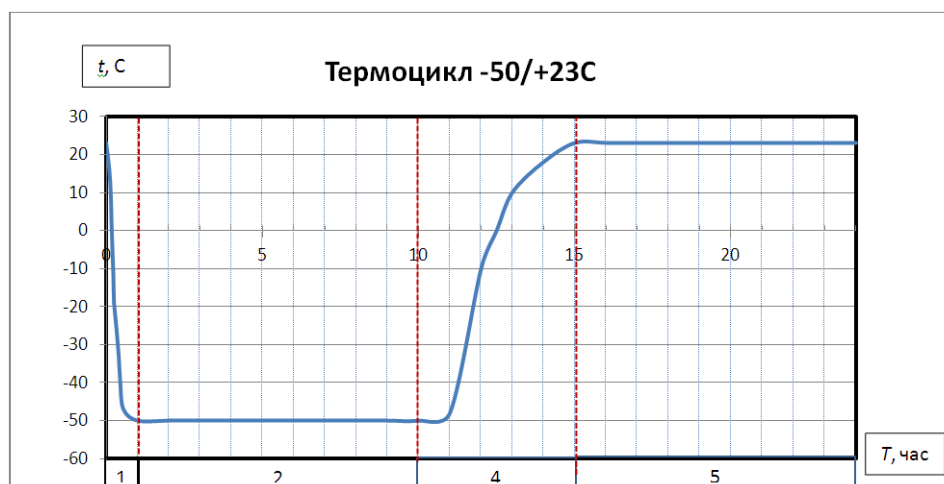


Рисунок Б.1 – Термоцикл при повышенных и пониженных температурах (-50 / +23 °C)

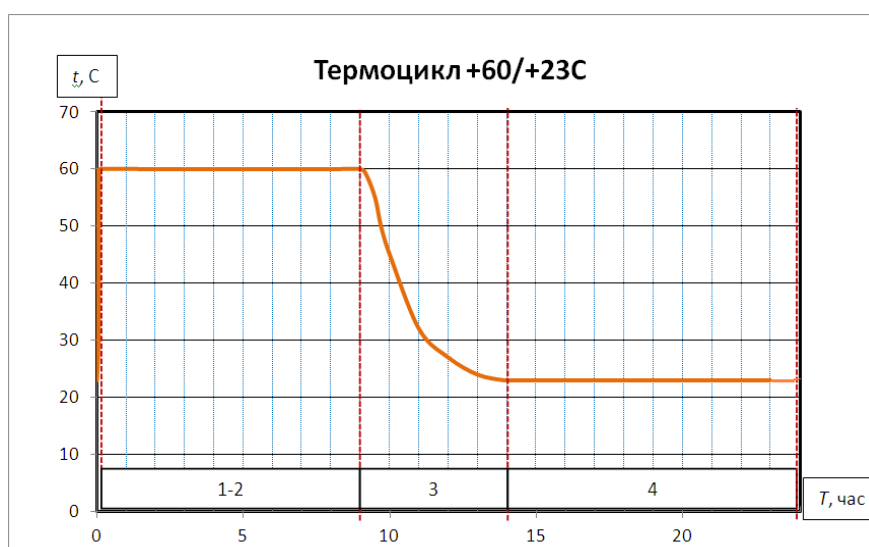


Рисунок Б.2 – Термоцикл при повышенной влажности и переменных положительных температурах (+60 / +23 °C, влажность 98 %)

Приложение В

Обоснование выбора составов условных матриц для проведения исследований

Таблица В.1

Влияние пластификаторов на подвижность композиции

№ пп	Вид пластификатора	Кол-во, %	Распływ конуса после перемешивания, мм	Распływ конуса, мм			Водоредуцирующий эффект
				через 15 мин	через 30 мин	через 45 мин	
1	–	–	296	–	–	–	–
2	Melflux 5581F 0,2 % от Ц	0,25	311	153	–	–	2,08
3	Melflux 5581F 0,9 % от Ц	0,185	315	295	293	–	2,81
4	Sika Visco Crete-20 GOLD 0,2 % от Ц	0,26	311	317	311	308	2,0
5	Sika Visco Crete-20 GOLD 0,9 % от Ц	0,185	297	311	321	311	2,81
6	Хидетал 9γ 0,2 % от Ц	0,425	216	–	–	–	1,22
7	Хидетал 9γ 0,9 % от Ц	0,185	297	291	260	–	2,81
8	Хидетал 9γ (935) 0,2 % от Ц	0,43	210	–	–	–	1,2
9	Хидетал 9γ (935) 0,9 % от Ц	0,22	260	310	315	–	2,36
10	Хидетал 9α 0,2 % от Ц	0,3	242	–	–	–	1,73
11	Хидетал 9α 0,9 % от Ц	0,21	280	Загустела	Загустела	Загустела	2,47
12	Хидетал 9β 0,9 % от Ц	0,27	262	265	285	–	1,92

Таблица В.2

Состав цементной пасты и камня

Составляющие компоненты	Содержание компонентов на 1 м ³ в составах							
	1		2		3		4	
	кг	л	кг	л	кг	л	кг	л
Цемент Красноярский	1744	563	1952	635	1949	629	2083	672
ГП Melflux 5581F (0,9 % от Ц)	–	–	17,7	17,7	–	–	–	–
Sika Visco Grete 20 GOLD (0,9 % от Ц)	–	–	–	–	17,5	17,5	–	–
Хидетал 9γ (0,9 % от Ц)	–	–	–	–	–	–	18,8	18,8
Вода	453	454	364,5	364,5	351	351	375	375

Таблица В.3

Свойства цементной пасты и камня

№ п/п	Свойства цементных композиций				Прочность цементного камня, Мпа, в возрасте, сут		
	В/Т	C_v	ρ , кг/м ³	РК Хагермана, см	1	7	28
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,26	0,56	2093	НГ	4,7/59,6	5,6/86,2	9,6/90,4
2	0,185	0,63	2328	38	7,7/82,0	8,9/124	12,2/147,6
3	0,18	0,63	2370	37,5	6,0/79,6	-/129	23,4/144,85
4	0,18	0,63	2360	34,0	4,7/94	12,2/123	19,9/136

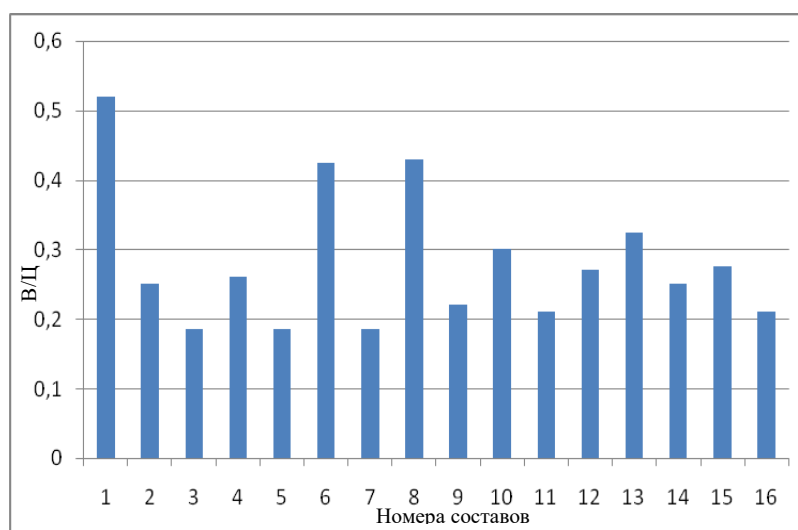


Рисунок В.1 – Влияние пластификаторов на В/Ц:

1–цементная композиция без пластификатора; 2 – то же с пластификатором Melflux 5581F 0,2 % от Ц; 3 – Melflux 5581F 0,9 % от Ц.; 4 – Sika Visco Create-20 GOLD 0,2 % от Ц; 5 – Sika Visco Create-20GOLD 0,9% от Ц; 6– Хидетал 9γ 0,2 % от Ц; 7 – Хидетал 9γ 0,9 % от Ц; 8 – Хидетал 9γ (935) 0,2 % от Ц; 9 –Хидетал 9γ (935) 0,9 % от Ц; 10 – Хидетал 9α 0,2 % от Ц; 11 – Хидетал 9α 0,9 % от Ц; 12 - Хидетал 9β 0,9 % от Ц.

Влияние дисперсности молотого песка на реотехнологические свойства смеси и порошкового бетона

Таблица В.4

Наименование	На 1 м ³ , кг	V на 1 м ³ , л	В/Ц В/Т	ρ, кг/ м ³	Прочность, МПа, через сут		
					1	7	28
Цемент красноярский ПЦ 500 Д0 с 0,9 % Melflux 2651F	810	261,3	0,29	2282	$R_{изг}=6,9$	$R_{изг}=11,6$	$R_{изг}=12,5$
			0,11		$R_{сж}= 50,1$	$R_{сж}= 94,4$	$R_{сж}= 115$
Песок ртищевский молотый (П _м), $S_{уд}=3\ 200\text{ см}^2/\text{г}$	609	230	ПК Хагермана 280×300 мм		$\text{Ц}_{Rc}^{уд}=7,04\text{ кг/МПа}$		
Песок Ртищевский молотый (П _т), фр. 0,16–0,63 мм	649	245					
$\Sigma M_{сух}$	2 068	736,3					
Вода	235	235					
$M_{б.с.}$	2 303	971,3					

Таблица В.5

Наименование	На 1 м ³ , кг	V на 1 м ³ , л	В/Ц В/Т	ρ, кг/ м ³	Прочность, МПа, через сут		
					1	7	28
Цемент красноярский ПЦ 500 Д0 с 0,9 % Melflux 2651F	812,4	262	0,29	2 257	$R_{изг}= 8,0$	$R_{изг}= 12,0$	$R_{изг}= 13,0$
			0,11		$R_{сж}= 41,6$	$R_{сж}= 86,8$	$R_{сж}= 114$
Песок сурский молотый (П _м), $S_{уд}=7\ 300\text{ см}^2/\text{г}$	611	230,5	ПК Хагермана 140×148 мм		$\text{Ц}_{Rc}^{уд}=7,12\text{ кг/МПа}$		
Песок ртищевский молотый (П _т), фр. 0,16–0,63 мм	652,3	246					
$\Sigma M_{сух}$	2 075,7	738,5					
Вода	235	235					
$M_{б.с.}$	2 311	973,5					

Таблица В.6

Наименование	На 1 м ³ , кг	V на 1 м ³ , л	В/Ц В/Т	ρ, кг/ м ³	Прочность, МПа, через сут		
					1	7	28
Цемент краснояр- ский ПЦ 500 Д0 с 0,9 % Melflux 2651F	829	267,4	0,29	2313	$R_{изг}= 7,4$	$R_{изг}=9,5$	$R_{изг}=12,4$
			0,11		$R_{сж}= 64$	$R_{сж}= 94,8$	$R_{сж}= 116$
Песок ртищев- ский молотый (П _м), $S_{уд}=1\ 420\text{см}^2/\text{Г}$	622	235	РК Хагер- мана 327×349 мм. Склонность к расслое- нию и отде- лению воды		$\text{Ц}_{Rc}^{уд}=7,15\ \text{кг/МПа}$		
Песок ртищев- ский молотый (П _т), фр. 0,16– 0,63 мм	663	250,2					
$\sum M_{сух}$	2 114	752,6					
Вода	240	240					
$M_{б.с.}$	2 354	992,6					

Влияние микрокремнезема на свойства цементных паст и цементных КОМПОЗИТОВ

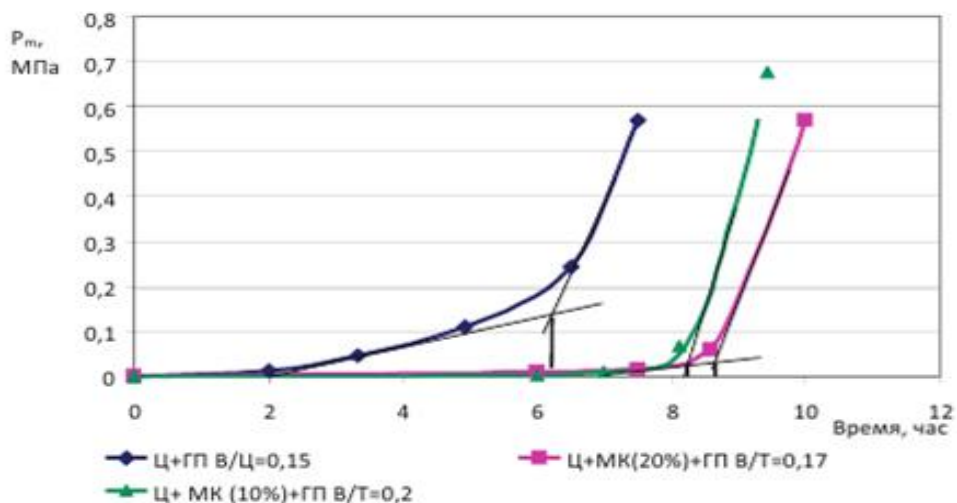


Рисунок В.2 – Влияние микрокремнезема на пластическую прочность

Таблица В.7

Свойства композитов с нанодобавкой

Наименование компонентов и их расход на 1 м ³ бетона	В/Ц, В/Т	ρ, кг/м ³	Консистенция	Прочность, МПа, через						
				6 ч	8 ч	10 ч	1 сут	7 сут	28 сут	
Контрольный состав										
ПЦ 500 Д0	400	0,387 0,068	2370	ОК= 28 см	0,1*	1,0	4,2	43,2	88	116
Микрокремнезем	40									
Микрокварц	300									
Песок тонкий фр. 0–0,63 мм	560									
Песок средний	975									
Melflux 5581F	3,6									
Вода	155									
Состав с гидросиликатом										
ПЦ 500 Д0	391	0,387 0,068	2360	ОК= 27 см	3,2	10,6	18,2	44,4	86	110
Микрокремнезем	39,1									
Гидросиликат кальция	9,2									
Микрокварц	293									
Песок тонкий фр. 0–0,63 мм	547									
Песок средний	956									
Melflux 5581F	3,5									
Вода	152									

*Пластическая прочность.

Таблица В.8

Влияние микрокремнезема на прочность цементного камня

Наименование	На 1 м ³ , кг	V на 1 м ³ , л	В/Т	ρ _{вл} , кг/м ³	РК Хагер- мана, см	Прочность, МПа, через сут		
						1	7	28
Цемент вольский ПЦ 500 Д0	2098	676	0,15	2418	29	R _{изг} = 6,3	R _{изг} = 19	R _{изг} = 23,8
Melflux 5581F (0,9 % от Ц)	18,9	18,9				R _{сж} = 88	R _{сж} = 140	R _{сж} = 152
Вода	315	315						
Цемент вольский ПЦ 500 Д0	1780	574,2	0,17	2300	28,5	R _{изг} = 5,7	R _{изг} = —	R _{изг} = 20,2
МК липецкий (10 % от Ц) S _{уд} =65 000 см ² /Г	178	77,4				R _{сж} = 71,5	R _{сж} = 126	R _{сж} = 140
Melflux 5581F (0,9 % от Ц)	16	16						
Вода	335,6	335,6						
Цемент вольский ПЦ 500 Д0	1510	487	0,204	2189	30,6	R _{изг} = 5,2	R _{изг} = —	R _{изг} = 19,8
МК липецкий (20 % от Ц) S _{уд} =65 000 см ² /Г	302	131,3				R _{сж} = 50	R _{сж} = 117,2	R _{сж} = 134,8
Melflux 5581F (0,9 % от Ц)	13,6	13,6						
Вода	372,4	372,4						
Цемент краснояр- ский ПЦ 500 Д0 с 0,9 % от Ц Melflux 5581F	1869	603	0,172	2286	28,5	R _{изг} = 7,36	R _{изг} = 9,6	R _{изг} = 15,8
МК липецкий (7 % от Ц) S _{уд} =65 000 см ² /Г	131	57				R _{сж} = 108	R _{сж} = 114	R _{сж} = 118
Вода	322	322						
Цемент краснояр- ский ПЦ 500 Д0 с 0,9 % от Ц Melflux 5581F	1510	487	0,28	2124	17,3*	R _{изг} = 3,0	R _{изг} = 12,4	R _{изг} = 23,4
МК липецкий (7 % от Ц) S _{уд} =65 000 см ² /Г	131	57				R _{сж} = 65,6	R _{сж} = 88,4	R _{сж} = 120
Вода	376	376						

*– Расплав определялся на встряхивающем столике.

Приложение Г

Таблица Г.1

Изменение твердости цементных композитов в условиях воздействия повышенной влажности и переменных температур

№ состава	Показатели твердости контрольных образцов		Показатели твердости, Мпа, образцов после экспозиции в среде		Относительные показатели твердости образцов после экспозиции в среде	
	абсолютные значения	относительные значения	через 15 сут	через 45 сут	через 15 сут	через 45 сут
1	4 010,17	1,000 00	4 308,81	4 058,15	1,07447	1,011 96
2	2 065,24	1,000 00	3 492,44	3 356,80	1,691 06	1,625 38
3	7 016,08	1,000 00	4 926,15	6 590,88	0,702 12	0,939 40
4	5 476,90	1,000 00	4 591,72	12 705,90	0,838 38	2,319 91
5	9 746,86	1,000 00	5 577,39	12 705,90	0,572 22	1,303 59
6	4 089,57	1,000 00	5 337,79	6 342,20	1,305 22	1,550 82
МЗ	5 168,04	1,000 00	3 081,12	6 310,88	0,596 19	1,221 14
ТЗ	1 174,46	1,000 00	1 518,65	1 223,25	1,293 06	1,041 54

Таблица Г.2

Экспериментальные показатели (площадь многоугольника, коэффициент отношения и тангенс угла) результатов испытания образцов в условиях воздействия повышенной влажности и переменных температур

№ состава	Площадь многоугольника		Коэффициент отношения		Тангенс угла	
	абсолютные значения, МПа · сут	относительные значения	абсолют. значения	относит. значения	абсолют. значения	относит. значения
1	187 896,750	46,855 1	1,041 224	1,041 224	-8,355 333	-0,002 084
2	144 421,200	69,929 5	1,553 989	1,553 989	-4,521 333	-0,002 189
3	262 322,175	37,388 7	0,830 860	0,830 860	55,491 000	0,007 909
4	334 978,95	61,162 1	1,359 159	1,359 159	270,472 667	0,049 384
5	389 181,225	39,928 9	0,887 308	0,887 308	237,617 000	0,024 379
6	245 905,05	60,129 8	1,336 218	1,336 218	33,480 333	0,008 187
МЗ	202 748,70	39,231 3	0,871 806	0,871 806	107,658 667	0,020832
ТЗ	61 326,83	52,217 0	1,160 379	1,160 379	-9,846 667	-0,008 384

Таблица Г.3

Изменение твердости цементных композитов в условиях воздействия положительных и отрицательных температур

№ состава	Показатели твердости контрольных образцов		Показатели твердости, МПа, образцов после экспозиции в среде		Относительные показатели твердости образцов после экспозиции в среде	
	в абсолютных значениях, МПа	в относительных значениях	через 15 сут	через 45 сут	через 15 сут	через 45 сут
1	4 010,17	1,000 00	2 037,07	1 349,36	0,507 98	0,336 48
2	2 065,24	1,000 00	1 274,53	1 064,85	0,617 13	0,515 61
3	7 016,08	1,000 00	3 629,11	2 166,32	0,517 26	0,308 77
4	5 476,90	1,000 00	3 966,10	3 194,28	0,724 15	0,583 23
5	9 746,86	1,000 00	3 786,73	2 488,71	0,388 51	0,255 33
6	4 089,57	1,000 00	1 893,79	4 332,25	0,463 08	1,059 34
М3	5 168,04	1,000 00	3 366,30	2 776,63	0,651 37	0,537 27
Т3	1 174,46	1,000 00	714,39	667,26	0,608 27	0,568 14
П1	3 600,11	1,000 00	4 117,03	2 604,36	1,143 58	0,723 41
П3	3 074,22	1,000 00	3 630,86	2 619,05	1,181 07	0,851 94

Таблица Г.4

Экспериментальные показатели (площадь многоугольника, коэффициент отношения и тангенс угла) результатов испытания образцов в условиях воздействия положительных и отрицательных температур

№ состава	Площадь многоугольника		Коэффициент отношения		Тангенс угла	
	абсолютные значения, МПа · сут	относительные значения	абсолют. значения	относит. значения	абсолют. значения	относит. значения
1	96 150,750	23,976 7	0,532 816	0,532 816	-22,923 667	-0,005716
2	601 38,975	29,119 6	0,647 102	0,647102	-6,989 333	-0,003 384
3	166 770,375	23,769 7	0,528 216	0,528 216	-8,759 667	-0,006 950
4	178 228,200	32,541 8	0,723 151	0,723 151	-25,727 333	-0,004 697
5	195 633,525	20,071 4	0,446 032	0,446 032	-43,267 333	-0,004 439
6	138 265,800	33,809 4	0,751 319	0,751 319	81,282 000	0,019 875
М3	156 151,500	30,214 8	0,671 441	0,671 441	-19,655 667	-0,003 803
Т3	34 891,125	29,708 2	0,660 183	0,660 183	-1,571 000	-0,001 338
П1	158 699,400	44,081 8	0,979 596	0,979 596	-50,422 333	-0,014 006
П3	144 036,750	46,853 1	1,041 180	1,041 180	-33,727 000	-0,010 971

Приложение Д

Матрица планирования эксперимента и относительных показателей изменения свойств карбонатно-кварцевых композитов

№ опы-та	Ин-декс	Матрица плани-рования			Показатели композитов с доломитом горным			Показатели композитов с известняком речным			Показатели композитов с известняком органогенным		
		X ₁	X ₂	X ₃	водопо-треб-ность	прочность при изги-бе	прочность при сжа-тии	водопо-треб-ность	прочность при изгибе	прочность при сжатии	водопо-треб-ность	прочность при изгибе	прочность при сжатии
1	n ₁	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	n ₂	0	1	0	0,91	1,33	1,31	0,83	1,8	1,51	0,83	1,12	1,01
3	n ₃	0	0	1	0,95	1,19	1,32	0,83	1,61	1,43	0,90	0,78	0,76
4	n ₁₂₂	1/3	2/3	0	0,89	1,16	1,06	0,85	1,92	1,37	0,86	0,99	0,89
5	n ₁₃₃	1/3	0	2/3	0,95	0,59	0,68	0,87	1,62	1,34	0,92	0,92	0,94
6	n ₂₃₃	0	1/3	2/3	1,08	0,66	0,94	0,94	1,88	1,26	0,87	0,94	0,82
7	n ₁₁₂	2/3	1/3	0	0,86	1,28	1,43	0,74	1,59	1,39	0,90	1	0,8
8	n ₁₁₃	2/3	0	1/3	0,93	1,01	1,27	0,84	1,12	0,93	1,01	0,95	0,83
9	n ₂₃₃	0	2/3	1/3	0,83	1,56	1,45	0,8	1,33	1,18	0,88	0,98	0,96
10	n ₁₂₃	1/3	1/3	1/3	1,04	0,5	0,70	0,83	1,89	1,41	0,89	0,98	0,97

Приложение Е

Уравнения регрессии показателей свойств композитов, наполненных
смесью доломита горного и кварцевого песка

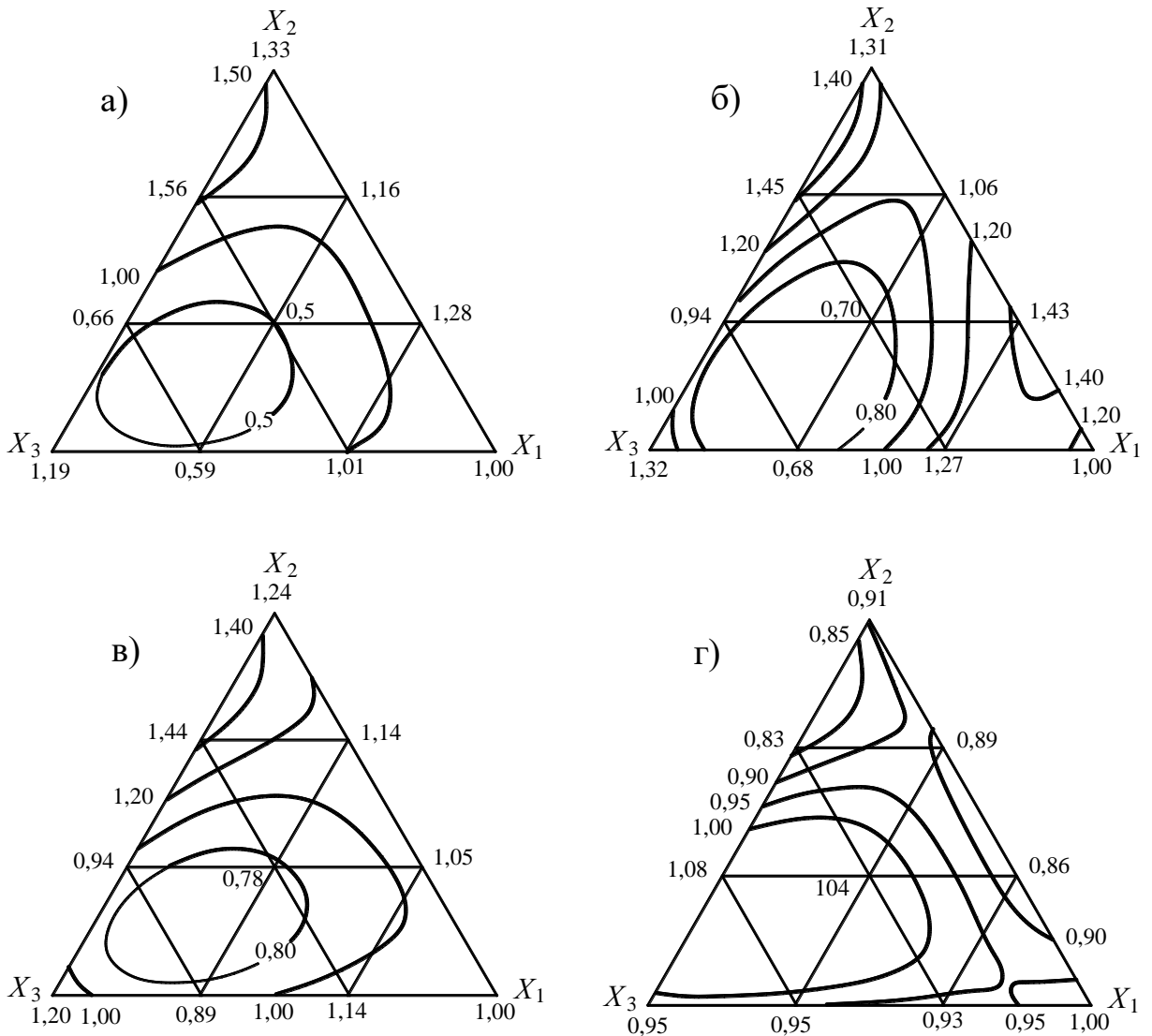
$$R_{\text{изг}} = X_1 + 1,33X_2 + 1,19X_3 + 0,247X_1X_2 - 1,327X_1X_3 - 0,675X_2X_3 + 1,552X_1X_2(X_1 - X_2) + 3,262X_1X_3(X_1 - X_3) + 5,76X_2X_3(X_2 - X_3) - 12,915X_1X_2X_3; \quad (\text{E.1})$$

$$R_{\text{сж}} = X_1 + 1,31X_2 + 1,32X_3 + 0,405X_1X_2 - 0,832X_1X_3 - 0,54X_2X_3 + 3,195X_1X_2(X_1 - X_2) + 4,702X_1X_3(X_1 - X_3) + 3,465X_2X_3(X_2 - X_3) - 10,867X_1X_2X_3; \quad (\text{E.2})$$

$$E = X_1 + 1,24X_2 + 1,2X_3 - 0,112X_1X_2 - 0,382X_1X_3 - 0,135X_2X_3 - 0,067X_1X_2(X_1 - X_2) + 2,137X_1X_3(X_1 - X_3) + 3,285X_2X_3(X_2 - X_3) - 8,01X_1X_2X_3; \quad (\text{E.3})$$

$$W_D = X_1 + 0,91X_2 + 0,95X_3 - 0,36X_1X_2 - 0,157X_1X_3 + 0,112X_2X_3 - 0,405X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,247X_1X_3(X_1 - X_3) - 1,597X_2X_3(X_2 - X_3) + 3,555X_1X_2X_3. \quad (\text{E.4})$$

Изменение относительных показателей прочности при изгибе (*a*), сжатии (*б*), динамического модуля упругости (*в*) и водопотребности (*г*) цементных композитов



Уравнения регрессии показателей свойств композитов, наполненных смесью известняка речного и кварцевого песка

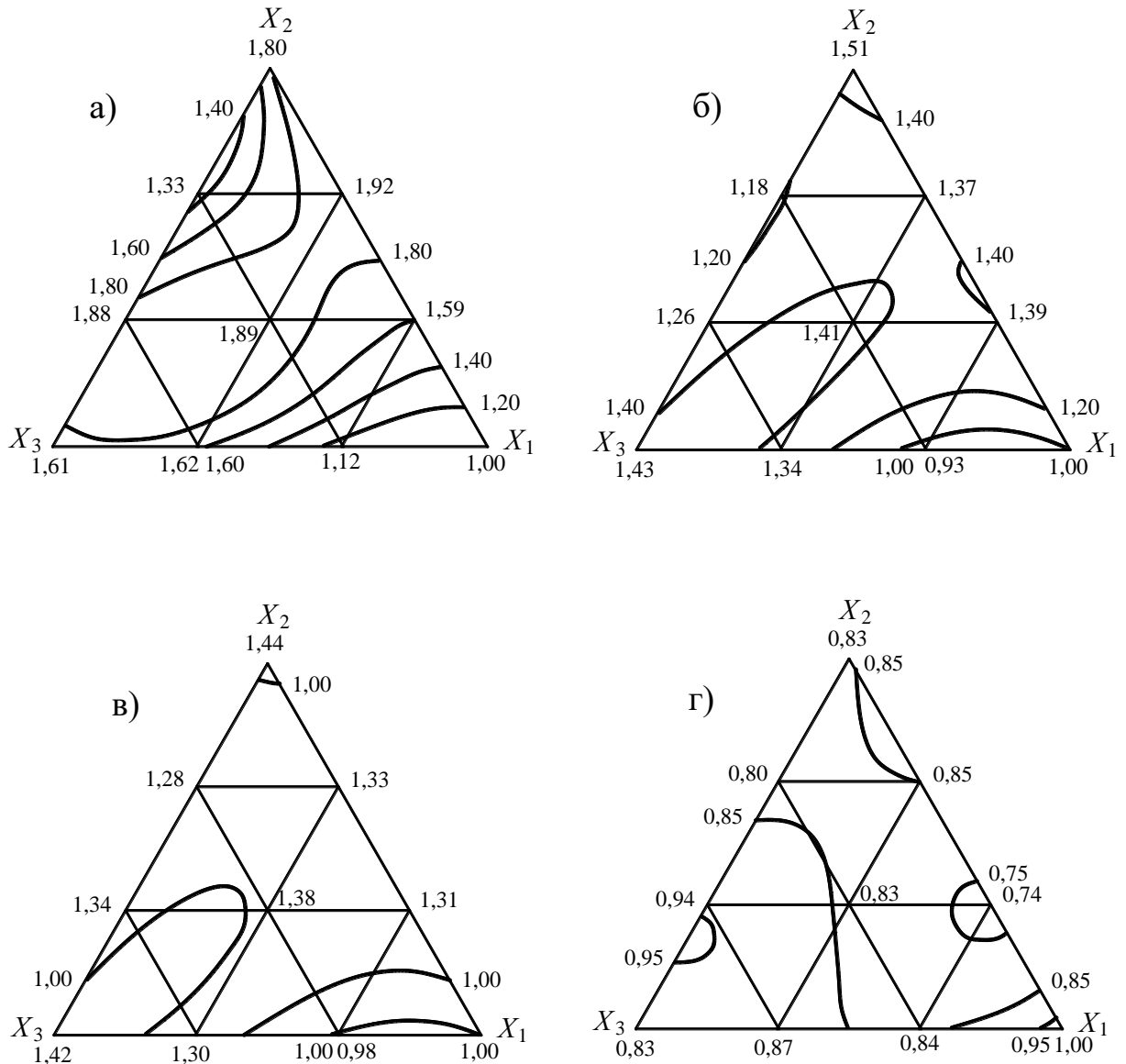
$$R_{\text{изг}} = X_1 + 1,8X_2 + 1,61X_3 + 1,597X_1X_2 + 0,292X_1X_3 - 0,45X_2X_3 - 0,427X_1X_2(X_1 - X_2) - 2,002X_1X_3(X_1 - X_3) - 4,14X_2X_3(X_2 - X_3) + 7,02X_1X_2X_3; \quad (\text{E.5})$$

$$R_{\text{сж}} = X_1 + 1,51X_2 + 1,43X_3 + 0,562X_1X_2 - 0,36X_1X_3 - 1,125X_2X_3 + 1,282X_1X_2(X_1 - X_2) - 1,8X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,72X_2X_3(X_2 - X_3) + 5,378X_1X_2X_3; \quad (\text{E.6})$$

$$E = X_1 + 1,44X_2 + 1,42X_3 + 0,45X_1X_2 - 0,315X_1X_3 - 0,54X_2X_3 + 0,855X_1X_2(X_1 - X_2) - 1,215X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,45X_2X_3(X_2 - X_3) + 3,735X_1X_2X_3; \quad (\text{E.7})$$

$$W_D = X_1 + 0,83X_2 + 0,83X_3 - 0,54X_1X_2 - 0,27X_1X_3 + 0,18X_2X_3 - 1,125X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,585X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,945X_2X_3(X_2 - X_3) + 0,36X_1X_2X_3. \quad (\text{E.8})$$

Изменение относительных показателей прочности при изгибе (а), сжатии (б), динамического модуля упругости (в) и водопотребности (г) цементных композитов



Уравнения регрессии показателей свойств композитов, наполненных смесью известняка органогенного и кварцевого песка

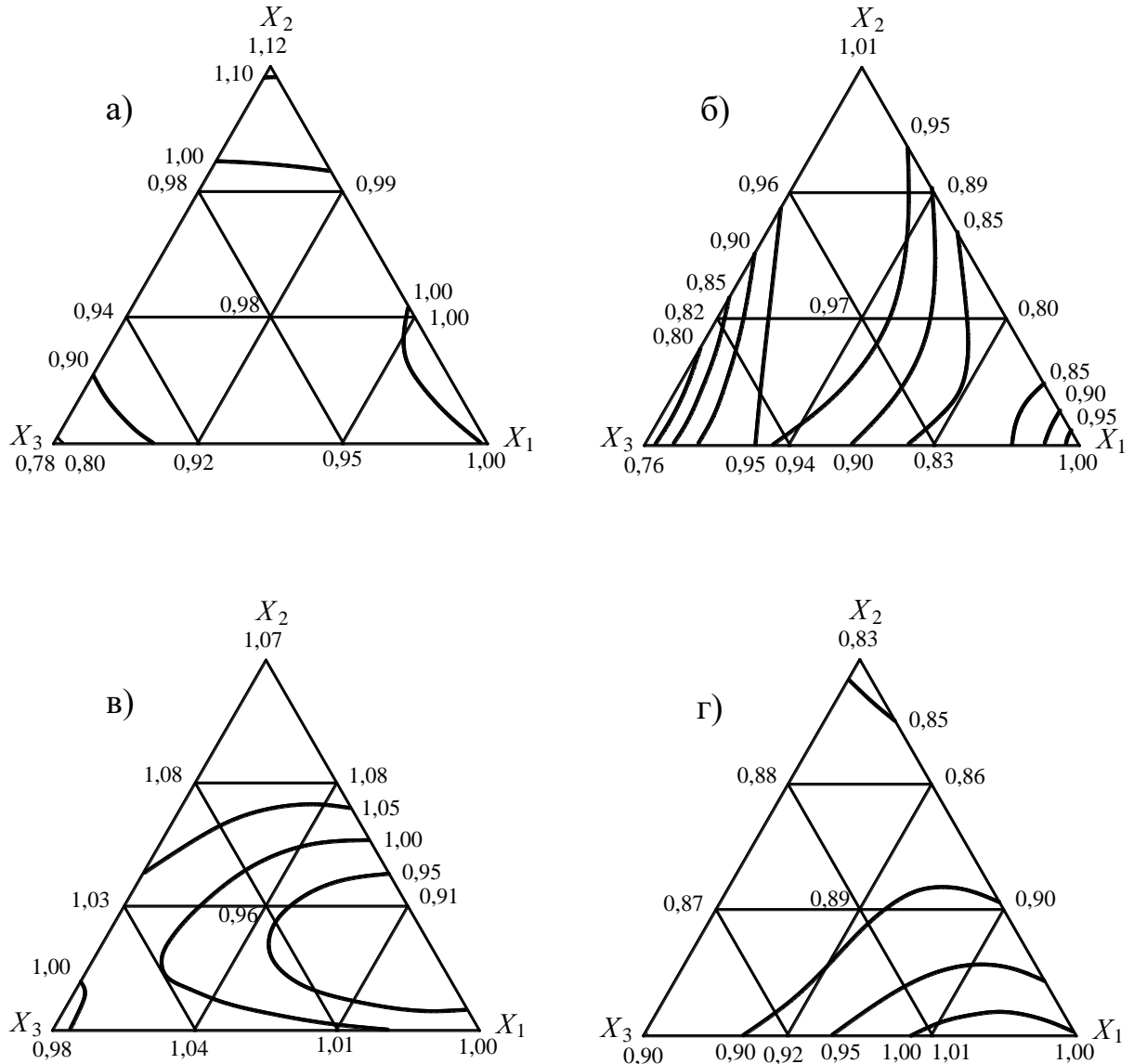
$$R_{\text{изг}} = X_1 + 1,12X_2 + 0,78X_3 - 0,292X_1X_2 + 0,202X_1X_3 + 0,045X_2X_3 + 0,337X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,292X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,495X_2X_3(X_2 - X_3) + 0,495X_1X_2X_3; \quad (\text{E.9})$$

$$R_{\text{сж}} = X_1 + 1,01X_2 + 0,76X_3 - 0,72X_1X_2 + 0,022X_1X_3 + 0,022X_2X_3 - 0,585X_1X_2(X_1 - X_2) - 1,282X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,382X_2X_3(X_2 - X_3) + 3,285X_1X_2X_3; \quad (\text{E.10})$$

$$E = X_1 + 1,07X_2 + 0,98X_3 - 0,18X_1X_2 + 0,157X_1X_3 + 0,135X_2X_3 - 0,99X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,247X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,135X_2X_3(X_2 - X_3) - 1,867X_1X_2X_3; \quad (\text{E.11})$$

$$W_D = X_1 + 0,83X_2 + 0,9X_3 - 0,157X_1X_2 + 0,067X_1X_3 + 0,045X_2X_3 - 0,112X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,382X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,225X_2X_3(X_2 - X_3) - 0,405X_1X_2X_3. \quad (\text{E.12})$$

Изменение относительных показателей прочности при изгибе (а), сжатии (б), динамического модуля упругости (в) и водопотребности (г) цементных композитов



Приложение Ж

Результаты испытаний составов с наполнителями

№ опыта	Индекс	Состав смеси, мас. ч.			Относительные показатели составов					
					с речным известняком		с доломитом горным		с органомогенным известняком	
		X_1	X_2	X_3	K_{Γ}	K_{Φ}	K_{Γ}	K_{Φ}	K_{Γ}	K_{Φ}
1	n_1	1	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	n_2	0	1	0	1,00	1,00	1,00	0,80	0,83	0,92
3	n_3	0	0	1	1,00	1,00	1,00	0,73	0,75	0,83
4	n_{122}	1/3	2/3	0	1,12	0,92	1,00	0,73	0,83	0,83
5	n_{133}	1/3	0	2/3	0,75	0,92	0,33	0,73	0,92	0,92
6	n_{233}	0	1/3	2/3	0,87	1,00	1,00	0,80	0,67	1,00
7	n_{112}	2/3	1/3	0	0,62	1,00	1,33	0,80	0,50	1,08
8	n_{113}	2/3	0	1/3	0,75	1,00	1,33	0,73	0,50	0,83
9	n_{223}	0	2/3	1/3	1,00	1,00	1,00	0,73	0,67	1,17
10	n_{123}	1/3	1/3	1/3	0,75	0,92	0,33	0,87	0,75	0,92

Зависимости грибостойкости и фунгицидности наполненных цементных композитов от вида и зернового состава наполнителя:

с речным известняком

$$K_{\Gamma} = X_1 + X_2 + X_3 - 0,585X_1X_2 - 1,125X_1X_3 - 0,292X_2X_3 + \\ - 3,375X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,877X_2X_3(X_2 - X_3) - 0,742X_1X_2X_3,$$

$$K_{\Phi} = X_1 + X_2 + X_3 - 0,18X_1X_2 - 0,18X_1X_3 + \\ + 0,54X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,54X_1X_3(X_1 - X_3) - 1,08X_1X_2X_3;$$

с доломитом горным

$$K_{\Gamma} = X_1 + X_2 + X_3 + 0,742X_1X_2 - 0,765X_1X_3 + \\ + 2,227X_1X_2(X_1 - X_2) + 6,75X_1X_3(X_1 - X_3) - 18,022X_1X_2X_3,$$

$$K_{\Phi} = X_1 + 0,8X_2 + 0,73X_3 - 0,607X_1X_2 - 0,607X_1X_3 + \\ + 0,022X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,607X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,63X_2X_3(X_2 - X_3) + \\ + 4,365X_1X_2X_3;$$

с органомогенным известняком

$$K_{\Gamma} = X_1 + 0,83X_2 + 0,75X_3 - 1,125X_1X_2 - 0,742X_1X_3 - 0,54X_2X_3 - \\ - 2,61X_1X_2(X_1 - X_2) - 3,397X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,18X_2X_3(X_2 - X_3) + \\ + 4,253X_1X_2X_3,$$

$$K_{\Phi} = X_1 + 0,92X_2 + 0,83X_3 - 0,022X_1X_2 - 0,18X_1X_3 + 0,945X_2X_3 + \\ + 1,507X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,99X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,945X_2X_3(X_2 - X_3) - \\ - 2,137X_1X_2X_3.$$

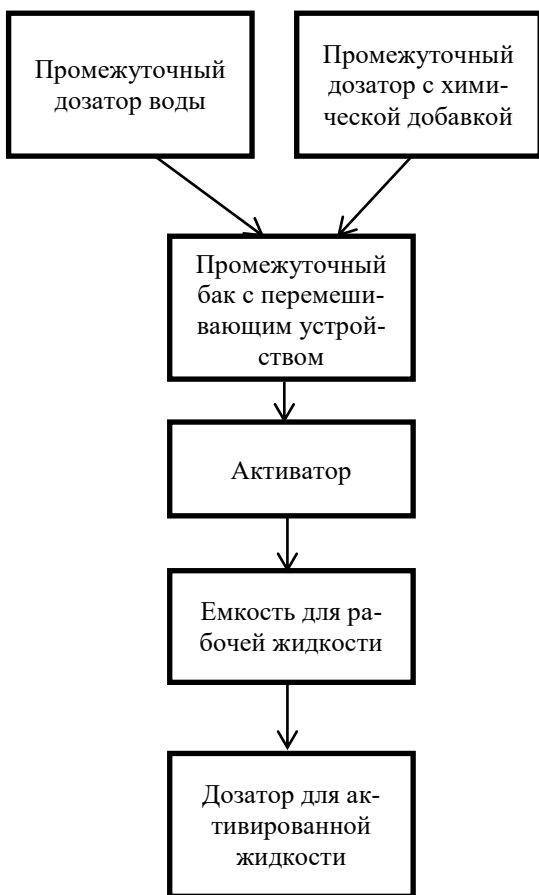


Рисунок 3.1 – Технологическая схема активации воды затворения (блок № 1)

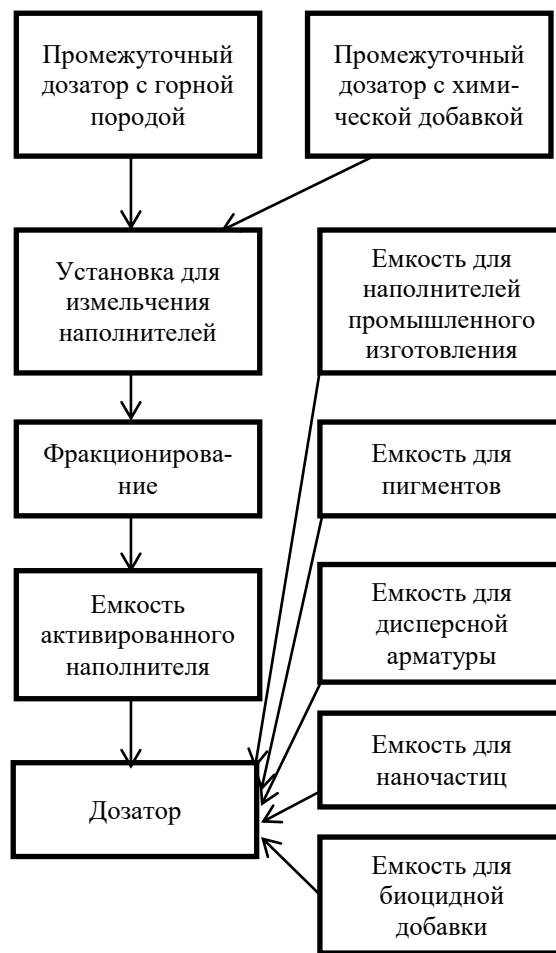


Рисунок 3.2 – Технологическая схема получения пластифицированных цементных композитов с наполнителями, получаемыми путем измельчения горных пород (в том числе до наноуровня), с наполнителями промышленного изготовления (блок № 2)

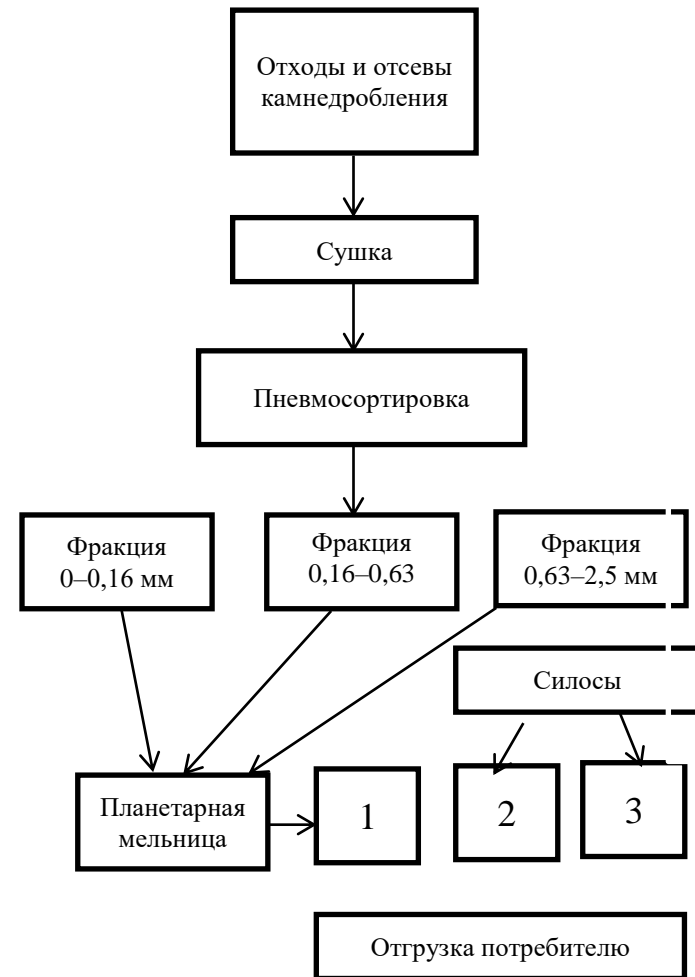


Рисунок 3.3 – Технологическая схема производства фракционированных наполнителей и заполнителей из отсевов камнедробления (блок № 3)

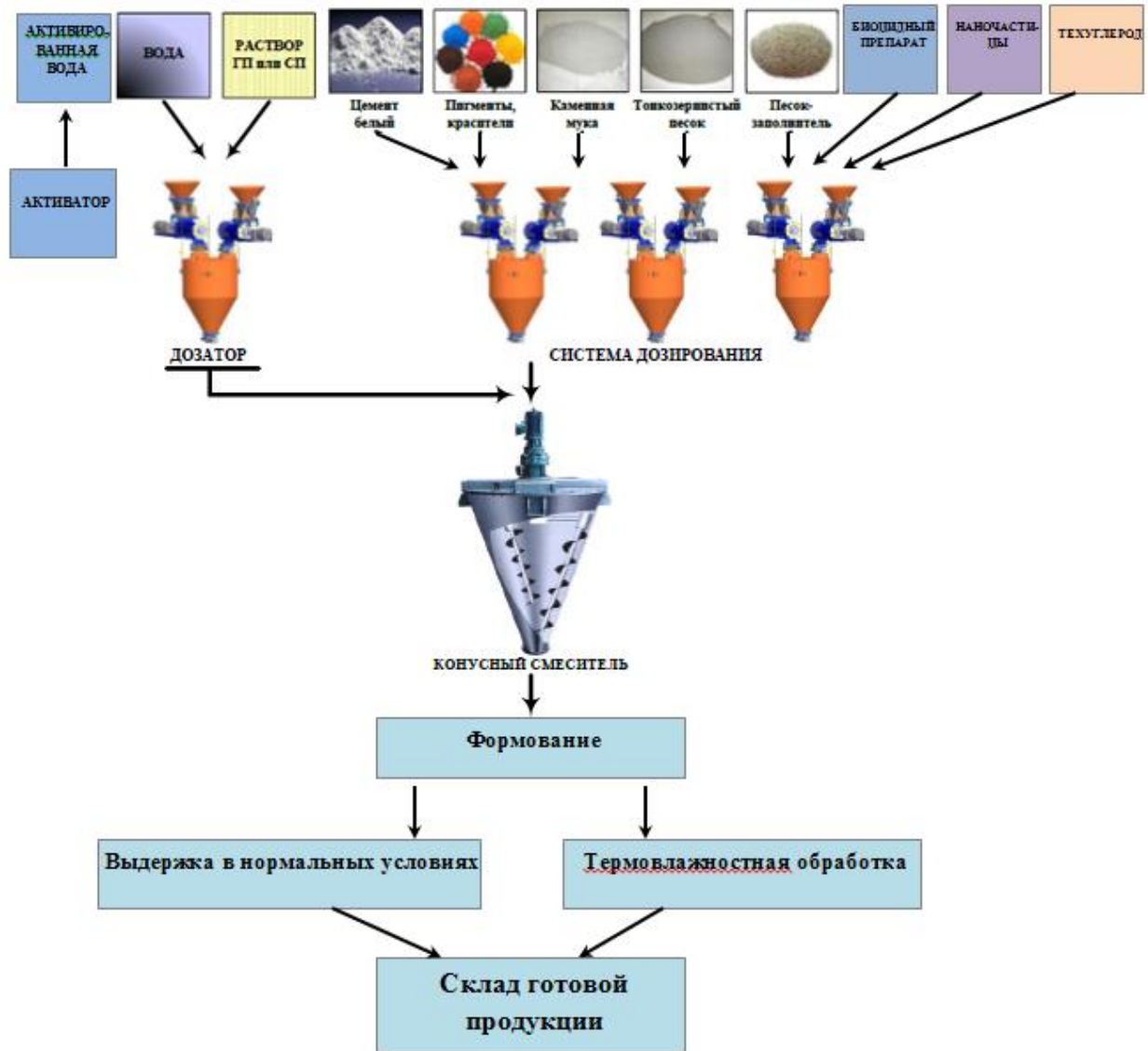


Рисунок 3.4 – Технологическая схема производства порошково-активированных песчаных бетонов

Приложение И

Таблица И.1

Стоимость порошкового бетона на основе наполнителей
месторождений Поволжского региона

Компонент	Стоимость единицы, руб./т	Содержание, % от объема	Содержание, кг/м ³	Стоимость, руб.
Портландцемент ульяновского производства	4 800	1	300	1440
Вода затворения	23	0,6	182	4,19
Известняк Медаевского карьера $S_{уд} 6\ 000-6\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 400	0,33	100	140
Известняк Медаевского карьера $S_{уд} 9\ 000-9\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 950	0,33	100	195
Кварцевый песок Ичалковского карьера фр. 0–0,315 мм	690	2,753	840	579,6
Молотый кварц $S_{уд} 3\ 000-3\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	2 800	0,44	135	378
Кварцевый песок карьера Ивановской области фр. 0,315–2,5 мм	900	2,343	710	639
Гиперпластификатор «Melflux 1641F»	1 080 000	0,009	2,7	2 916
ИТОГО				6 291,79

Таблица И.2

Стоимость порошкового бетона на основе наполнителей
месторождений Чеченской Республики

Компонент	Стоимость единицы, руб./т	Содержание, % от объема	Содержание, кг/м ³	Стоимость руб.
Портландцемент чеченского производства	4 650	1	300	1 395
Вода затворения	21	0,6	182	3,82
Известняк карьера Чеченской Республики $S_{уд} 6\ 000-6\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 360	0,33	100	136
Известняк карьера Чеченской Республики $S_{уд} 9\ 000-9\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 850	0,33	100	185
Молотый кварц $S_{уд} 3\ 000-3\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	2 680	0,44	135	361,8
Кварцевый песок фр. 0–0,315 мм	610	2,753	840	512,4
Кварцевый песок фр. 0,315–2,5 мм	750	2,343	710	532,5
Гиперпластификатор «Melflux 1641F»	1 080 000	0,009	2,7	2 916
Итого				6 042,52

Таблица И.3

Стоимость биоцидных порошковых цементных композитов

Компонент	Стоимость единицы, руб./т	Содержание, % от объема	Содержание, кг/м ³	Стоимость, руб.
Портландцемент ульяновского производства	4 880	1	300	1464
Вода затворения	23	0,6	182	4,19
Известняк Иссинского карьера $S_{уд} 6\ 000-6\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 460	0,33	100	146
Известняк Иссинского карьера $S_{уд} 9\ 000-9\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	1 990	0,33	100	199
Кварцевый песок фр. 0–0,315 мм	700	2,753	840	588
Кварцевый песок фр. 0,315–2,5 мм	910	2,343	710	646,1
Молотый кварц $S_{уд} 3\ 000-3\ 200\ \text{см}^2/\text{Г}$	2 680	0,44	135	361,8
Гиперпластификатор «Melflux»	1 080 000	0,009	2,7	2916
Биоцидный препарат	69 030 – 224 200		5,0–15,0	1 100–1 200
Итого				7 425,09 – 7 525,09

«СОГЛАСОВАНО»

Смета на сумму: 40 849.36 руб.

_____ / _____ /

«_____» _____ 20__ г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Смета на сумму: 40 849.36 руб.

_____ / _____ /

«_____» _____ 20__ г.

ЛОКАЛЬНАЯ СМЕТА № 1
(Локальный сметный расчет)

Сметная стоимость: **48.202** тыс. руб.
 Нормативная трудоемкость: **0.097** тыс.чел.ч
 Сметная заработная плата: **16.094** тыс. руб.

Составлена в базисных ценах на 01.01.2000 и текущих ценах на 04.2018 г. по НБ: "ТСНБ-2001 Республики Мордовия (эталон 2014г, приказ Минстроя России № 140/пр)".

№ поз.	Шифр, номер норматива, код ресурса	Наименование работ и затрат, характеристика оборудования, масса	Единица измерения	Количество		Сметная стоимость в базисных ценах		Сметная стоимость в текущих ценах		Индекс
			Кол-во механизаторов	на единицу измерения	по проектным данным	на единицу измерения	общая	на единицу измерения	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	Е06-01-083-06 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Приготовление тяжелых отделочных растворов цементных состава 1:3	100 м3 раствора		0.0187	23 445.03	438.42	192 362.35	3 597.18	8.205
1. 1.	31-1020	Рабочий строитель среднего разряда 2	чел.-ч	229.14	4.284918	7.310	31.32	138.470	593.33	18.943
1. 2.	31000-0001	Затраты труда машинистов	чел.-ч	51.33	0.959871	9.030	8.67	170.770	163.92	18.911
1. 3.	X03-0101	Автопогрузчики 5 т	маш.-ч	15.37	0.287419	<u>94.12</u>	<u>27.05</u>	<u>495.95</u>	<u>142.55</u>	<u>5.269</u>
			(1)			9.03	2.60	170.77	49.08	18.911
1. 4.	X11-0902	Растворосмесители передвижные 250 л	маш.-ч	35.96	0.672452	<u>14.00</u>	<u>9.41</u>	<u>188.78</u>	<u>126.95</u>	<u>13.484</u>
			(1)			9.03	6.07	170.77	114.83	18.911
1. 5.	C101-1323	Шлакопортландцемент общестроительного и специального назначения марки 300	т	41.8	0.78166	312.99	244.65	2 612.22	2 041.87	8.346
1. 6.	C408-0151	Песок природный для строительных растворов очень мелкий, для штукатурных растворов отделочного слоя	м3	111	2.0757	59.99	124.52	328.10	681.04	5.469
1. 7.	C411-0001	Вода	м3	32	0.5984	2.44	1.46	19.13	11.45	7.84

300

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
		<i>Накладные расходы</i>					66%	26.39	56.1%	424.82	
		<i>Всего с НР и СП</i>						464.81		4 022.00	
2.	Е15-02-016-03 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Штукатурка поверхностей внутри зда- ния цементно-известковым или це- ментным раствором по камню и бетону улучшенная стен	100 м2 оштук- атуривае- мой по- верхно- сти			1	1 030.38	1 030.38	16 391.23	16 391.23	15.908
2. 1.	31-1038	Рабочий строитель среднего разряда 3,8	чел.-ч	85.84	85.84	8.820	757.11	166.920	14 328.41	18.925	
2. 2.	31000-0001	<i>Затраты труда машинистов</i>	чел.-ч	6.29	6.29	8.464	53.24	160.298	1 008.28	18.938	
2. 3.	X03-0954	Подъемники грузоподъемностью до 500 кг одномачтовые, высота подъема 45 м	маш.-ч	0.84	0.84	30.13	25.31	288.74	242.54	9.583	
			(1)			12.84	10.79	243.01	204.13	18.926	
2. 4.	X11-1500	Растворонасосы 1 м3/ч	маш.-ч	5.45	5.45	15.79	86.06	208.03	1 133.76	13.175	
			(1)			7.79	42.46	147.55	804.15	18.941	
2. 5.	C101-0179	Гвозди строительные с плоской головкой 1,6x50 мм	т	0.00012	0.00012	8 475.00	1.02	68 572.56	8.23	8.091	
2. 6.	C101-0874	Сетка тканая с квадратными ячейками № 05 без покрытия	м2	5.54	5.54	28.25	156.51	118.85	658.43	4.207	
2. 7.	C405-0219	Гипсовые вяжущие, марка ГЗ	т	0.006	0.006	729.98	4.38	3 308.86	19.85	4.533	
		<i>Накладные расходы</i>				105%	850.87	89.25%	13 688.00		
		<i>Сметная прибыль</i>				55%	445.69	44%	6 748.14		
		<i>Всего с НР и СП</i>					2 326.94		36 827.37		

301

. ИТОГО ПО СМЕТЕ							1 468.80		19 988.41	13.609
СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -							1 468.80		19 988.41	13.609
. НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ - (%=56.1 - по стр. 1;							877.26		14 112.81	16.087
%=89.25 - по стр. 2)										
. СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ - (%=44 - по стр. 2)							445.69		6 748.14	15.141
ВСЕГО, СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -							2 791.75		40 849.36	14.632
. ВСЕГО ПО СМЕТЕ							2 791.75		40 849.36	14.632
ВСЕГО НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ							877.26		14 112.81	16.087
ВСЕГО СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ							445.69		6 748.14	15.141
Оплата основных рабочих							788.43		14 921.74	18.926
Оплата механизаторов							61.91		1 172.20	18.934
Сметная заработная плата							850.34		16 093.94	18.926
Трудозатраты осн. рабочих							90.124918		90.124918	
Трудозатраты механизаторов							7.249871		7.249871	
Нормативная трудоемкость							97.374789		97.374789	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	ИТОГО						2 791.75		40 849.36	14.632
	НДС						18 502.52		18 7 352.88	14.632
	ВСЕГО						3 294.27		48 202.24	14.632

Составил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

Проверил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

«СОГЛАСОВАНО»

Смета на сумму: 40 131.63 руб.

_____ / _____ /

«_____» _____ 20__ г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Смета на сумму: 40 131.63 руб.

_____ / _____ /

«_____» _____ 20__ г.

ЛОКАЛЬНАЯ СМЕТА № 2
(Локальный сметный расчет)

Сметная стоимость: **47.355** тыс. руб.
 Нормативная трудоемкость: **0.093** тыс.чел.ч
 Сметная заработная плата: **15.501** тыс. руб.

303

Составлена в базисных ценах на 01.01.2000 и текущих ценах на 04.2018 г. по НБ: "ТСНБ-2001 Республики Мордовия (эталон 2014г, приказ Минстроя России № 140/пр)".

№ поз.	Шифр, номер норматива, код ресурса	Наименование работ и затрат, характеристика оборудования, масса	Единица измерения	Количество		Сметная стоимость в базисных ценах		Сметная стоимость в текущих ценах		Индекс
			Кол-во механизаторов	на единицу измерения	по проектным данным	на единицу измерения	общая	на единицу измерения	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	Е06-01-083-06 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Приготовление тяжелых отделочных растворов цементных состава 1:3	100 м3 раствора		0.0187	1 950.06	36.47	14 411.28	269.49	7.389
1. 1.	31000-0001	Затраты труда машинистов	чел.-ч	51.33	0.959871	9.030	8.67	170.770	163.92	18.911
1. 2.	X03-0101	Автопогрузчики 5 т	маш.-ч	15.37	0.287419	94.12	27.05	495.95	142.55	5.269
			(1)			9.03	2.60	170.77	49.08	18.911
1. 3.	X11-0902	Растворосмесители передвижные 250 л	маш.-ч	35.96	0.672452	14.00	9.41	188.78	126.95	13.484
			(1)			9.03	6.07	170.77	114.83	18.911
		Накладные расходы				66%	5.72	56.1%	91.96	
		Всего с НР и СП					42.19		361.45	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2.	Е15-02-016-03 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Штукатурка поверхностей внутри зда- ния цементно-известковым или це- ментным раствором по камню и бетону улучшенная стен	100 м2 оштук- атуривае- мой по- верхно- сти		1	1 030.38	1 030.38	16 391.23	16 391.23	15.908
2. 1.	31-1038	Рабочий строитель среднего разряда 3,8	чел.-ч	85.84	85.84	8.820	757.11	166.920	14 328.41	18.925
2. 2.	31000-0001	Затраты труда машинистов	чел.-ч	6.29	6.29	8.464	53.24	160.298	1 008.28	18.938
2. 3.	Х03-0954	Подъемники грузоподъемностью до 500 кг одномачтовые, высота подъема 45 м	маш.-ч (1)	0.84	0.84	<u>30.13</u> 12.84	<u>25.31</u> 10.79	<u>288.74</u> 243.01	<u>242.54</u> 204.13	<u>9.583</u> 18.926
2. 4.	Х11-1500	Растворонасосы 1 м3/ч	маш.-ч (1)	5.45	5.45	<u>15.79</u> 7.79	<u>86.06</u> 42.46	<u>208.03</u> 147.55	<u>1 133.76</u> 804.15	<u>13.175</u> 18.941
2. 5.	С101-0179	Гвозди строительные с плоской головкой 1,6x50 мм	т	0.00012	0.00012	8 475.00	1.02	68 572.56	8.23	8.091
2. 6.	С101-0874	Сетка тканая с квадратными ячейками № 05 без покрытия	м2	5.54	5.54	28.25	156.51	118.85	658.43	4.207
2. 7.	С405-0219	Гипсовые вяжущие, марка Г3 <i>Накладные расходы</i> <i>Сметная прибыль</i> <i>Всего с НР и СП</i>	т	0.006	0.006	729.98 105% 55%	4.38 850.87 445.69	3 308.86 89.25% 44%	19.85 13 688.00 6 748.14	4.533 36 827.37
3.	С101-1306 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Портландцемент общестроительного назначения бездобавочный, марки 500	т		0.311	480.00	149.28	4 437.29	1 380.00	9.244
4.	С411-0001 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Вода	м3		0.148	2.44	0.36	19.13	2.83	7.861
5.	С408-0131 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Песок природный обогащенный для строительных работ повышенной крупности и крупный	м3		0.395	70.00	27.65	1 374.79	543.04	19.64
6.	С408-0142 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Песок природный для строительных растворов мелкий	м3		0.439	59.99	26.34	328.10	144.04	5.468
7.	С101-1804 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Порошок минеральный	т		0.234	150.00	35.10	1 709.51	400.03	11.397

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8.	C999-01	Тефлекс	т		0.009	52 542.37	472.88	52 542.37	472.88	

. ИТОГО ПО СМЕТЕ							1 778.46		19 603.54	11.023
СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -							1 778.46		19 603.54	11.023
. МАТЕРИАЛОВ -							238.73		2 469.94	10.346
. НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ - (%=56.1 - по стр. 1; %=89.25 - по стр. 2)							856.59		13 779.95	16.087
. СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ - (%=44 - по стр. 2)							445.69		6 748.14	15.141
ВСЕГО, СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -							3 080.74		40 131.63	13.027
. ВСЕГО ПО СМЕТЕ							3 080.74		40 131.63	13.027
ВСЕГО НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ							856.59		13 779.95	16.087
ВСЕГО СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ							445.69		6 748.14	15.141
Оплата основных рабочих							757.11		14 328.41	18.925
Оплата механизаторов							61.91		1 172.20	18.934
Сметная заработная плата							819.02		15 500.61	18.926
Трудозатраты осн. рабочих							85.84		85.84	
Трудозатраты механизаторов							7.249871		7.249871	
Нормативная трудоемкость							93.089871		93.089871	
ИТОГО							3 080.74		40 131.63	13.027
НДС						18	554.53	18	7 223.69	13.027
ВСЕГО							3 635.27		47 355.32	13.027

305

Составил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

Проверил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

Приложение К

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ, ДИПЛОМЫ, ПАТЕНТЫ

У Т В Е Р Ж Д А Ю
 Генеральный директор
 АО «Завод ЖБК-1», к.т.н.
 Н.Ф. Бурнайкин
 03 2018 г.

АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы

Ерофеевой Ирины Владимировны

«Физико-механические свойства, биологическая
 и климатическая стойкость порошково-активированных бетонов»

Мы, нижеподписавшиеся главный технолог АО «Завод ЖБК-1» Юрасова О.А., начальник растворного цеха №11 АО «Завод ЖБК-1» Власов И.Ю., начальник планово-экономического отдела АО «Завод ЖБК-1» Шилина Л.К., начальник животноводческого комплекса ОАО «АГРО (КС)» Зуев В.В., научный руководитель, д.т.н., профессор, декан факультета управления территориями Пензенского государственного университета архитектуры и строительства Тараканов О.В., соискатель кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства Ерофеева И. В., зав. лабораториями кафедры строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета Лазарев В. И., составили настоящий акт в том, что в августе 2016 года на АО «Завод ЖБК-1» была изготовлена партия растворной смеси по технологии, разработанной Ерофеевой И. В. Отличительной особенностью новой технологии является использование композиционного наполнителя, состоящего из смеси известнякового наполнителя, кварцевого песка, а также биоцидного препарата типа «Тефлекс».

Строительный раствор изготавливался из смеси следующего состава (в мас. ч.): портландцемент – 1,0; вода – 0,475; биоцидный препарат «Тефлекс» - 0,030;

молотый известняк – 0,75, кварцевый песок фракции 0-0,63 мм – 1,775; кварцевый песок фракции 0,63-12,5 мм – 1,975

Биоцидный строительный раствор был использован при ремонте животноводческого здания в ОАО «АГРО (КС)» в Рузаевском районе РМ.

Обследование покрытий после эксплуатации в течение 1,5 лет показало отсутствие на поверхностях, в отличие от обычных материалов, роста мицелиальных грибов и других микроорганизмов. Экономический эффект от внедрения составляет 354,75 руб. на 1 кв. м. покрытия.

Главный технолог АО «Завод ЖБК-1»

 Юрасова О.А.

Начальник растворного цеха №11
АО «Завод ЖБК-1»

 Власов И.Ю.

Начальник планово-экономического отдела
АО «Завод ЖБК-1»

 Шилина Л.К.

Начальник лаборатории
АО «Завод ЖБК-1»

 Просникова Т.Н.

Начальник животноводческого комплекса
ОАО «АГРО (КС)»

 Зув В.В.

Научный руководитель,
декан факультета управления территориями
Пензенского государственного университета
архитектуры и строительства, д.т.н., профессор

 Тараканов О.В.

Соискатель кафедры «Технологии строительных
материалов и деревообработки» Пензенского
государственного университета
архитектуры и строительства

 Ерофеева И. В.

Зав. лабораториями кафедры строительных
материалов и технологий Мордовского
государственного университета

 Лазарев В. И.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «Ельниковская ДСПМК»

К. Самолькин
« 30 » Ельниковская ДСПМК 2018 г.

АКТ

**Об использовании результатов диссертационной работы
Ерофеевой Ирины Владимировны
«Физико-механические свойства, биологическая
и климатическая стойкость порошково-активированных бетонов»**

Комиссия в составе: главного инженера АО «Ельниковская ДСПМК» Енькова П. А., главного технолога АО «Ельниковская ДСПМК» Магоновой Н. М., научного руководителя, д.т.н., профессора, декана факультета управления территориями Пензенского государственного университета архитектуры и строительства Тараканов О.В., соискателя кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства Ерофеевой И. В., зав. лабораториями кафедры строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарёва Лазарева В. И., составили настоящий акт в том, что в августе 2016 года в цехе АО «Ельниковская ДСПМК» была изготовлена опытная партия и переданы рекомендации для организации промышленного производства на АО «Ельниковская ДСПМК» тротуарных плит на основе порошково-активированных бетонов с использованием отходов дробления известняка.

В настоящее время осуществляется выпуск тротуарных плит размером 30×30×8 см методом вибропрессования с помощью установки PRIMA P-50.

Тротуарные плиты используются при изготовлении пешеходных дорог и покрытий площадок.

Опыт эксплуатации покрытий в условиях атмосферных факторов умеренного климата, механических воздействий различного вида – истирающие и грузовые нагрузки, создаваемые пешеходами и малыми транспортными средствами, показывает их высокую долговечность. После 2,5 лет эксплуатации на бетоне покрытий никаких физико-механических и физико-химических изменений не обнаружено.

Главный инженер АО «Ельниковская ДСПМК»

 Еньков П. А.

Главный технолог АО «Ельниковская ДСПМК»

 Магонова Н. М.

Научный руководитель,
декан факультета управления территориями
Пензенского государственного университета
архитектуры и строительства, д.т.н., профессор

 Тараканов О.В.

Соискатель кафедры «Технологии строительных
материалов и деревообработки» Пензенского
государственного университета
архитектуры и строительства

 Ерофеева И. В.

Заведующий лабораториями кафедры
строительных материалов и технологий
Мордовского государственного университета
имени Н.П. Огарёва

 Лазарев В. И.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Пензенского

государственного университета

архитектуры и строительства

д-р техн. наук, профессор



Ю. П. Скачков

02. 2018 г.

АКТ

**о внедрении в учебный процесс результатов
диссертационной работы Ерофеевой Ирины Владимировны
«Физико-механические свойства, биологическая
и климатическая стойкость порошково-активированных бетонов»**

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Ерофеевой Ирины Владимировны внедрены в учебный процесс на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Результаты диссертационной работы Ерофеевой И. В. использованы при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению «Строительство».

При изучении отдельных разделов дисциплин «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», «Строительные материалы и изделия» рассматриваются следующие конкретные результаты, полученные в диссертации:

1. Результаты исследований физико-механических свойств, биологической и климатической стойкости порошково-активированных бетонов включены в программу преподавания лекционных и практических

занятий дисциплины «Строительные материалы» (направление «Строительство») в раздел «Материалы для бетона» и «Заполнители для бетонов».

2. Результаты исследований технологических и физико-механических свойств растворов и бетонных смесей с применением модифицирующих и биоцидных добавок вошли в программу лекционных и лабораторных занятий по разделам: «Строительные растворы», «Тяжелые бетоны» и «Специальные бетоны».

3. На основе результатов диссертационной работы Ерофеевой И. В. подготовлена лекция «Бетоны и другие композиционные материалы с повышенной стойкостью в условиях воздействия статистических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред», которая включена в программу повышения квалификации проектировщиков и инженеров строительного производства.

Заведующий кафедрой
«Технологии строительных
материалов и деревообработки»,
д-р техн. наук, доцент


9.02.18

Береговой В.А.

УТВЕРЖДАЮ

Председатель Правления

Ассоциации «Объединение строителей
Южного и Северо-Кавказского округов»,
засл. строитель Российской Федерации,
чл.-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф.

Л. Р. Маилян

« 16 » апреля 2018 г.

Обсуждение**диссертационной работы Ерофеевой И. В.****«Физико-механические свойства, биологическая****и климатическая стойкость порошково-активированных бетонов»****От регионов присутствовали:**

Ростовская область – Л. Р. Маилян,
 Краснодарский край – А. Г. Курко,
 Ставропольский край – Л. В. Хомяков,
 Республика Адыгея – М. Я. Ясониди,
 Республика Дагестан – З. Г. Гаджиев,
 Республика Ингушетия – Р. А. Алиев,
 Кабардино-Балкарская Республика – Р. М. Хасаулов,
 Карачаево-Черкесская Республика – А. П. Эркенов,
 Республика Северная Осетия-Алания – А. Н. Хантимирова,
 Чеченская Республика – Т. В. Мунаев,
 начальник отдела Союза Строителей Юга и Северного Кавказа
 М. Н. Кулешова,
 соискатель кафедры технологии строительных материалов и
 деревообработки И. В. Ерофеева.

Слушали: Ерофееву И. В., изложившую основные положения диссертационной работы, посвященной исследованиям долговечности порошково-активированных бетонов нового поколения в условиях воздействия статических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред.

Выступили: Л. В. Хомяков, А. П. Эркенов, М. Я. Ясониди, Т. В. Мунаев, Л. Р. Маилян.

В выступлениях отмечалась перспективность и эффективность производства бетонов и других композиционных материалов повышенной прочности, трещиностойкости, биологической и климатической стойкости. Применение разработанных составов при выполнении отделочных и ремонтно-восстановительных работ в зданиях и сооружениях увеличит эксплуатационный срок их службы, позволит сэкономить средства на все виды ремонта, а также сократить затраты на лечение больных и профилактику заболеваний.

Постановили: 1. Признать перспективными разработанные в диссертационной работе Ерофеевой И. В. бетоны и другие композиционные материалы повышенной прочности, трещиностойкости, биологической и климатической стойкости при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия теплого влажного климата, химических и микробиологических агрессивных сред.

2. Рекомендовать, разработанные Ерофеевой И. В. цементные матричные композиты и порошково-активированные бетоны и другие композиционные материалы повышенной прочности, трещиностойкости, биологической и климатической стойкости к расширенному внедрению в регионе Северного Кавказа и Юга России.

Начальник отдела
Ассоциации «Объединенис строителей Южного и Северо-Кавказского округов»

 М. Н. Кулешова



Министерство промышленности и торговли Российской Федерации
Министерство экономического развития Российской Федерации
Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)
Департамент науки, промышленной политики и предпринимательства Москвы
Департамент природопользования и охраны окружающей среды города Москвы
Российский союз химиков
RED group
ООО «Экспо-Биохим-Технологии»



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«БИОТЕХНОЛОГИИ В КОМПЛЕКСНОМ РАЗВИТИИ РЕГИОНОВ»

КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
НА ЛУЧШУЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ РАБОТУ

ДИПЛОМ
ЛАУРЕАТА
ПРИСУЖДАЕТСЯ

Мороз М.Н., Ерофеевой И.В.
за проект «Высокоплотные бетоны нового поколения с высокой
химической и биохимической стойкостью»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования «Пензенский
государственный университет архитектуры и строительства»

Председатель Программного комитета
академик РАН

В. М. Лукомец



Министерство промышленности и торговли Российской Федерации
 Министерство экономического развития Российской Федерации
 Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)
 Департамент науки, промышленной политики и предпринимательства Москвы
 Департамент природопользования и охраны окружающей среды города Москвы
 Российский союз химиков
 RED group
 ООО «Экспо-Биохим-Технологии»



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
 «БИОТЕХНОЛОГИИ В КОМПЛЕКСНОМ РАЗВИТИИ РЕГИОНОВ»

КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
 НА ЛУЧШУЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ РАБОТУ

ДИПЛОМ
ЛАУРЕАТА

ПРИСУЖДАЕТСЯ

Родину А.И., Емельянову Д.В., Аль Дулайми Салман Давуд Салман,
 Родиной Н.Г., Ерофеевой И.В., Волкову А.П., Карпушину С.Н.,
 Якунину В.В.,

Качалову А.Н., Мырксиной О.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
 учреждение

высшего профессионального образования

«Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарёва»
 за проект «Разработка композиционных материалов повышенной
 биологической стойкости»

Председатель Программного комитета
 академик РАН

В. М. Лукомец

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2621327

Сырьевая смесь для изготовления крупнопористого бетона

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва" (RU)*

Авторы: *с.м. на обороте*

Заявка № 2016100792

Приоритет изобретения 12 января 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 июня 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 января 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2575953

СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КРУШНОПОРИСТОГО БЕТОНА

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва" (RU), Общество с ограниченной ответственностью "ВОЛЬТ" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015102942

Приоритет изобретения 29 января 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 01 февраля 2016 г.

Срок действия патента истекает 29 января 2035 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018611243

Программа оценки изменения цветности цементных, полимерцементных, полимерных и иных композиционных материалов под воздействием различных эксплуатационных факторов

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № **2017662504**

Дата поступления **01 декабря 2017 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **26 января 2018 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

