

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

---

УДК 691.3

**СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ З ПОЗИЦІЙ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ МЕХАНІКИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ**

Д-р техн. наук А.А. Пługін

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ПОЗИЦИЙ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Д-р техн. наук А.А. Пługін

**STRUCTURE FORMATION AND PROPERTIES OF MINERAL BINDERS AND COMPOSITE MATERIALS ON THEIR BASIS POSITIONS OF COLLOID CHEMISTRY AND PHYSICAL AND CHEMICAL MECHANICS OF DISPERSE SYSTEMS**

DSc A.A. Pługin

*Розроблені основні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'язучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі, зокрема, класифіковано їх як дисперсні системи і матеріали, встановлено поверхневі заряди і електроповерхневі потенціали їх часток, умови виникнення електрогетерогенних контактів між ними, розроблено основи теорії міцності й водостійкості штучного каменю, встановлено закономірності безнапірної водопроникності, довготривалої повзучості бетону, корозійних та електрокорозійних процесів в ньому*

**Ключові слова:** мінеральні в'язучі, композиційні матеріали, структуроутворення, колоїдна хімія, фізико-хімічна механіка дисперсних систем

*Разработаны основные положения коллоидной химии и физико-химической механики минеральных вяжущих веществ и композиционных материалов на их основе, в частности, они классифицированы как дисперсные системы и материалы, установлены поверхностные заряды и электроповерхностные потенциалы их частиц, условия возникновения электрогетерогенных контактов между ними, разработаны основы теории прочности и водостойкости искусственного камня, установлены закономерности безнапорной водопроницаемости, длительной ползучести бетона, коррозионных и электрокоррозионных процессов в нем*

**Ключевые слова:** минеральные вяжущие, композиционные материалы, коллоидная химия, физико-химическая механика дисперсных систем

*The basic provisions of colloid chemistry and physicochemical mechanics of mineral binders and composites based on them was developed. In particular, they was classified as disperse systems and materials. The surface charges and electrosurface potential of their particles and the conditions of occurrence of electroheterogeneous contacts between them was clarified. The theory of strength and waterresistance of artificial stone was developed. The lsws of pressure-free waterproofness, long creep of concrete, corrosion and electrocorrosion process was clarified.*

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

*Keywords: mineral binders, composite materials, colloid chemistry, physical and chemical mechanics of disperse systems*

**Актуальність теми.**

Портландцемент і композиційні матеріали на його основі, у першу чергу бетон і залізобетон, з кінця XIX – початку XX ст. є основними конструкційними матеріалами. В теперішній час їх властивості прискореними темпами удосконалюються, з'являються нові види бетону – самоущільнюючий, високофункціональний, реакційно-порошковий, галузі його застосування продовжують розширюватися. Технологія бетону в теперішній час зазнає науково-технічну революцію завдяки бурхливому розвитку бетонознавства – міждисциплінарної галузі знань, що вивчає процеси твердіння і руйнування в'язучих матеріалів і бетону з позицій фундаментальних наук. Деякі з видатних вчених навіть у назвах своїх праць підкреслювали їх ґрунтування на фундаментальних науках – фізиці [1], хімії [2; 3], фізичній хімії [4] та її розділах, переважно термодинаміці [5], математиці [6]. Проте такий важливий і дуже плідний розділ фізичної хімії як колоїдна хімія в бетонознавстві дотепер застосовувався недостатньо ефективно.

**Мета досліджень** – системний розвиток колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки для цементів, бетонів і конструкцій із них.

**Історичний нарис розвитку колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки**

Колоїдна хімія формувалась у XVIII–XIX ст. в результаті накопичення знань про дисперсні системи і матеріали [7]: 1745–55 – М.Ломоносов досліджує і застосовує дисперсію металів у склі; 1777, 85 – К.Шеєле і Т.Ловіц відкривають адсорбцію; 1806 – П.Лаплас пояснює всмоктування та підняття води пористими матеріалами капілярним тиском; 1808 – Ф.Рейс відкриває електроосмос та електрофорез; 1845 – Ф.Сельмі встановлює різницю між колоїдними та істинними розчинами; 1853 – Г.Гельмгольц надає опис подвійного

електричного шару ПЕШ; 1857 – М.Фарадей створює дисперсії металів у рідкій фазі; 1860-ті – Т.Грем відкриває діаліз, систематизує колоїдну хімію в окрему наукову дисципліну, вводить в обіг терміни «колоїд», «золь», «гель»; 1878 – Д.Гібс розробляє термодинаміку поверхневих явищ; 1905 – А.Ейнштейн надає математичний опис броунівського руху; 1917 – І.Ленгмюр розробляє кінетичну теорію адсорбції; 1928 – П.Ребіндер відкриває адсорбційне зниження міцності; 1938 – Б.Дерягін, Л.Ландау, Е.Фервей і Й.Овербек розробляють теорію стійкості колоїдів ДЛФО; 1940–50-ті рр. – П.Ребіндер досліджує структуроутворення дисперсій, створює новий розділ колоїдної хімії – фізико-хімічну механіку дисперсних систем.

Положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки в будівельному матеріалознавстві, хоча й описово, використовуються з 2 половини XIX ст. [2]: 1867 – В.Михаеліс пропонує колоїдно-хімічну теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: твердофазова реакція гідратації мінералів цементу (топохімічний механізм гідратації) – колоїдація гідратованих мінералів цементу – коагуляція колоїдних часток в цементний гель; 1883 – А.Ле-Шательє розвиває припущення А.Лавуазьє, висунуте у XVIII ст. щодо гіпсу, і пропонує кристалохімічну теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: розчинення мінералів цементу – утворення пересиченого відносно продуктів гідратації водного розчину – кристалізація із пересиченого розчину продуктів гідратації (крізьрозчинний механізм гідратації) – механічне переплетення кристалів, яке забезпечує міцність цементного каменю і бетону; 1923 – О.Байков пропонує теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: твердофазова реакція гідратації мінералів цементу

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

(топохімічний механізм гідратації) – утворення цементного гелю – перекристалізація гелю з утворенням цементного каменю, що містить гідросилікатний гель і кристалогідрати.

1954 – П. Ребіндер розробляє теорію гідратаційного структуроутворення, згідно з якою послідовність процесу твердіння така: розчинення мінералів цементу – утворення пересиченого відносно продуктів гідратації водного розчину – утворення із пересиченого розчину гелевих і кристалічних продуктів гідратації (крізьрозчинний механізм гідратації) – структуроутворення: утворення коагуляційної структури з коагуляційними контактами – її перетворення у конденсаційно-кристалізаційну структуру з фазовими контактами. Проте у теорії Ребіндера залишились недоліки й протиріччя: вона залишилась описовою; утворення суцільного кристалізаційного каркасу в конструкції із бетону малоімовірне через неможливість зростання кристалів різних мінералів (із чотирьох клінкерних мінералів утворюються десятки продуктів гідратації різної стехіометрії та кристалічної структури) і зростання однакових, проте несприятливо орієнтованих один до одного кристалів.

1989 – А.М.Плугін розробляє електрогетерогенну теорію твердіння портландцементу [9], яка є розвитком теорії Ребіндера з урахуванням електрогетерогенних взаємодій між дисперсними частками та повністю ґрунтується на кількісних закономірностях фізичної і колоїдної хімії.

**Основні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'язучих речовин і композиційних матеріалів [10–13]:**

1) тверднучі й затверділі неорганічні в'язучі та композиційні матеріали на їх основі, у т.ч. бетони, є полідисперсними матеріалами, а продукти гідратації в'язучих – водно-дисперсними системами з дисперсною фазою – частками продуктів

гідратації, дисперсійним середовищем – розчином електроліту;

2) частки неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах мають поверхневий заряд і електроповерхневий потенціал;

3) між різнойменно зарядженими частками дисперсної фази у тверднучих неорганічних в'язучих і композиційних матеріалах на їх основі виникають електрогетерогенні контакти, які визначають їх міцність (колоїдно-хімічна теорія міцності й водостійкості);

4) поверхневий заряд та електроповерхневий потенціал дисперсної фази впливають на процес фільтрації в капілярно-пористих матеріалах (безнапірна водопроникність бетону);

5) поверхневий заряд й електроповерхневий потенціал дисперсної фази впливають на процес дифузії в капілярно-пористих матеріалах, зокрема, на проникнення агресивних речовин у бетон і винесення із нього продуктів корозії; дифузія визначає швидкість корозії і термін служби бетонних і залізобетонних конструкцій;

6) характер полідисперсної структури бетону визначає фізичні та фізико-механічні властивості бетону, в особливості його безнапірну водопроникність і понаднормативну довготривалу повзучість;

7) понаднормативна довготривала повзучість цементного бетону визначає понаднормативні деформації довгомірних і тонкостінних залізобетонних конструкцій із них.

**Неорганічні в'язучі речовини і композиційні матеріали на їх основі як дисперсні системи**

На рис.1 наведені мікроскопічні та електронно-мікроскопічні знімки, які підтверджують, що цементний камінь і композиційні матеріали на його основі, у т.ч. бетони, є полідисперсними матеріалами (розмір часток гідросилікатів кальцію – десятки нанометрів, зерен крупного заповнювача – десятки міліметрів, табл.1).

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

Аналіз електронно-мікроскопічних знімків, наведених на рис.1,  $\delta$  і  $\gamma$  [10], дозволив уточнити, що гідросилікатний гель може агрегуватись у глобули, утворені з окремих часток різної форми, розмір яких в середньому можна прийняти рівним 25 і 5 нм, відповідно. Це надає можливість розглядати їх структуру як багаторівневу (рис.1, табл.1).

Таке уявлення дозволяє для ефективного керування структурою та властивостями композиційних матеріалів застосовувати структурні характеристики кожного рівня – коефіцієнти розсунення зерен крупного та дрібного заповнювача  $\alpha$  і

$\mu$ , водоцементне відношення В/Ц та співвідношення між кількістю гелевих та кристалічних продуктів гідратації Г/К (табл.1), забезпечуючи їх певні оптимальні значення.

**Поверхневий заряд та електроповерхневий потенціал часток неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах** обумовлені наявністю подвійного електричного шару ПЕШ на границі розподілу фаз. Основні рівняння, що визначають електроповерхневий потенціал часток неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах [9; 10]:

$$\psi^0_{\text{ex}} = E^0 + \Delta\psi^0; \quad \psi^0_{\text{en}} = 9,04 \frac{n^{2/3}}{r^2} - \frac{14,39}{r}; \quad (1)$$

$$\psi^0_{XYZ} = -\frac{x\psi^0_X + y\psi^0_Y + z\psi^0_Z}{x+y+z}; \quad \psi^0_p = \psi^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (2)$$

де  $\psi^0$  – абсолютний електроповерхневий потенціал простої речовини, В, визначений електрохімічним методом за [9] ( $\psi^0_{\text{ex}}$ ) та енергетичним методом за [10; 19] ( $\psi^0_{\text{en}}$ );

$E_0$  – стандартний електродний потенціал простої речовини (елементу), В;

$\Delta\psi^0$  – поправка, що враховує перехід від стандартного електродного до електроповерхневого потенціалу, В;

$n$  – кількість електронів у зовнішній  $s$  або  $p$  орбіталі атома;

$r$  – атомний радіус (іонний для атомів, що утворюють аніони), м;

$\psi^0_{XYZ}$  – абсолютний електроповерхневий потенціал складної речовини  $X_xY_yZ_z$ , де  $x, y, z$  – стехіометричні коефіцієнти елементів  $X, Y, Z$ ;

$\psi^0_X, \psi^0_Y, \psi^0_Z$  – абсолютні електроповерхневі потенціали елементів  $X, Y, Z$ ;  $\psi^0_p$  – рівноважний електроповерхневий потенціал простої або складної речовини.

Абсолютні електроповерхневі потенціали елементів визначені електрохімічним розрахунково-експериментальним методом у [9], енергетичним розрахунковим методом – у [10; 19]. Абсолютні та рівноважні електроповерхневі потенціали структурних складових мінеральних в'язучих та композиційних матеріалів на їх основі наведені у табл.2. Знаки і величини потенціалів підтверджені різними незалежними експериментальними методами, наприклад, сепарацією порошків у високовольтному електричному полі [10; 20].

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

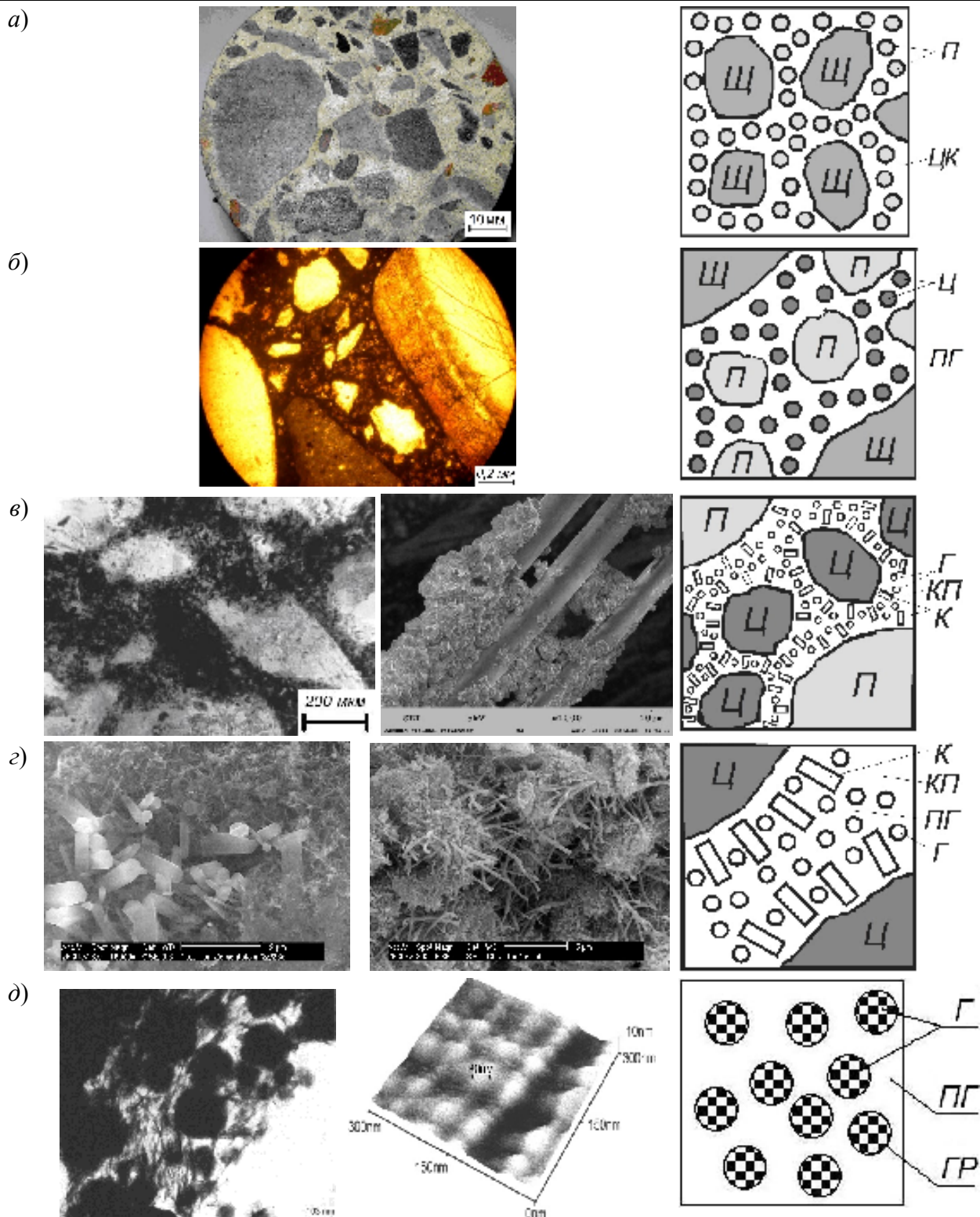


Рис.1 Знімки і схеми цементного каменю і композиційних матеріалів на його основі: *а* – бетон (зріз керн) – макроструктура; *б* – розчинна частина бетону (зріз керн, бінокулярний мікроскоп) – мезоструктура; *в* – цементний камінь (прозорий шліф, світловий мікроскоп [8]), у т.ч. армований волокнами (відкол, SEM, [14]) – мікροструктура; *г* – продукти гідратації цементу (відколи цементного каменю, SEM [15; 16]) – субмікροструктура; *д* – гідросилікатний гель (SEM, [17]; АСМ [18]) – колоїдна структура; *КП* – капілярні пори; *ПГ* – пори гелю, *ГР* – границі розподілу фаз; інші позначення – у табл.1

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

Таблиця 1

Характеристики рівнів структури цементного каменю і бетону як композиційного матеріалу

Рівень структури	Структуруючі елементи СЕ		Матриця		Структурні характеристики рівня
	Найменування	Розміри	Найменування	Частки матриці ЧМ	
Макро (рис.2, а)	Зерна крупного заповнювача <i>Щ</i>	понад 5 мм	Цементно-піщаний розчин	<i>П</i>	Коефіцієнт розсунення зерен щебеню розчином $\alpha$
Мезо (рис.2, б)	Зерна дрібного заповнювача <i>П</i>	0,14–5 мм	Цементне тісто – цементний камінь <i>ЦК</i>	<i>Ц</i>	Коефіцієнт розсунення зерен піску цементним тістом $\mu$
Мікро (рис.2, в)	Частки цементу <i>Ц</i> та мінеральних добавок	10–140 мкм	Продукти гідратації цементу <i>ПГ</i>	<i>К</i>	Водоцементне відношення $V/C$
Суб-мікро* (рис.2, з)	Кристалогідрати <i>К</i>	200–600 нм	Гідросилікатний гель	<i>Г</i>	Співвідношення між гелевими і кристалічними продуктами гідратації
Колоїдний* (рис.2, д)	Частки (глобули) гідросилікатного гелю <i>Г</i>	до 100 нм	Дисперсійне середовище – розчин електроліту ( $Ca(OH)_2$ )	–	–

\* субмікро та колоїдний рівні відповідають нанорівню структури

**Електрогетерогенні й електрогомогенні контакти між частинками дисперсної фази у твердіючих мінеральних в'язучих і композиційних матеріалах на їх основі. Колоїдно-хімічна теорія міцності й водостійкості**

У водно-дисперсних системах між частинками дисперсної фази можливе утворення таких контактів [21]:

- коагуляційних контактів між частинками з однойменними поверхневими зарядами при невисокій концентрації електроліту – електрогомогенних контактів, які є слабкими і в основному визначають тіксотропні властивості сумішей і невисоку міцність та/або водостійкість таких повітряних в'язучих, як повітряне вапно, гіпс

(концентрація порового електроліту близько 0,02 моль/л);

- контактів між частинками з однойменними поверхневими зарядами при високій концентрації електроліту – концентраційних електрогомогенних контактів, що мають високу міцність, але втрачають її при розбавленні порового електроліту, тобто водонасиченні, і визначають високу міцність, проте не забезпечують водостійкість таких замішуваних розчинами електролітів повітряних в'язучих, як магнезіальні або силікатні на основі рідкого скла (концентрація порового електроліту – 1,7–27 моль/л);

- контактів між частинками з різнойменними поверхневими зарядами –

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

електрогетерогенних контактів ЕГК, що забезпечують високу міцність гідравлічних силікатних, алюмінатних, лужних цементів.

Із рис.1 видно, що в структурі продуктів гідратації портландцементу, спочатку коагуляційній, потім конденсаційно-кристалізаційній, наявні як частки кристалогідратів – портландиту, гідросульфоалюмінатів та гідроалюмінатів кальцію, що мають позитивний поверхневий заряд, так і частки гідросилікатного гелю, що мають негативний поверхневий заряд (табл.2). Між ними утворюються як ЕГК, так і електрогомогенні контакти (рис.2).

Аналогічні контакти утворюються між частками продуктів гідратації і частками цементу, зернами заповнювачів. З цих контактів саме ЕГК мають високу міцність та водостійкість, оскільки в них і молекулярна і електростатична складова взаємодії є притягуючою, відсутні сили, що перешкоджають притягання, крім останнього мономолекулярного шару води, і саме вони на відзнаку від досить локальних кристалізаційних контактів здатні забезпечити просторову міцну структуру продуктів гідратації по всій конструкції із бетону і, відповідно, міцність бетону.

Таблиця 2

Електроповерхневі потенціали структурних складових мінеральних в'язучих та композиційних матеріалів на їх основі

№	Найменування	Потенціал, В		рН (для $\psi^0_p$ )
		$\psi^0$	$\psi^0_p$	
1	Аліт $C_3S$	+0,74	-0,03	12
2	Беліт $C_2S$	+0,55	-0,16	«
3	Грьохкальцієвий алюмінат $C_3A$	+0,90	+0,20	«
4	Портландцемент $0,6C_3S \times 0,2C_2S \times 0,06C_3A \times 0,14C_4AF$	+0,71	-0,04	«
5	Портландит $Ca(OH)_2$	+1,24	+0,53	«
6	Високоосновні гідросилікати кальцію $C_2SH$	+0,59	-0,11	«
7	Низькоосновні гідросилікати кальцію $CSH$	+0,29	-0,37	«
8	Гідроалюмінат кальцію $C_3AH_6$	+0,92	+0,21	«
9	Еtringіт $C_3A \times 3CaSO_4 \times H_32$	+0,90	+0,19	«
10	Гідросульфоалюмінат кальцію $C_3A \times CaSO_4 \times H_{19}$	+1,24	+0,53	«
11	Гіпс $CaSO_4 \times 2H_2O$	+0,49	+0,01	8
12	Кремнікислота $SiO_2 \times 2H_2O$	+0,02	-0,38	7
13	Анальцим $Na_2O \times Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times 4H_2O$	+0,15	-0,25	«
14	Натроліт $Na_2O \times Al_2O_3 \times 3SiO_2 \times 2H_2O$	+0,21	-0,20	«
15	Шабазит $CaO \times Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times 6,5H_2O$	+0,12	-0,26	«
16	Кварц $SiO_2$	-0,55	-1,26	12
17	Граніт $0,3SiO_2 \times 0,7K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$	-0,07	-0,78	«
18	Кальцит $CaCO_3$	+1,26	+0,55	«
19	Будівельне скло (скловолокно) $Na_2O \times CaO \times 6SiO_2$	+0,22	-0,50	«
20	Лугостійке скловолокно $0,14Na_2O \times 0,6SiO_2 \times 0,2ZrO_2$	+0,02	-0,68	«
21	Базальтове волокно $0,09CaO \times 0,06MgO \times 0,53SiO_2 \times 0,16Al_2O_3 \times 0,12Fe_2O_3$	-0,10	-0,84	«
22	Невивітрений хризотил $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ (бруситовий шар $Mg_6(OH)_8$ )	+0,92	+0,22	«
23	Вивітрений хризотил $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ (кремнійкисневий шар $Si_4O_{10}$ )	-0,68	-1,41	«



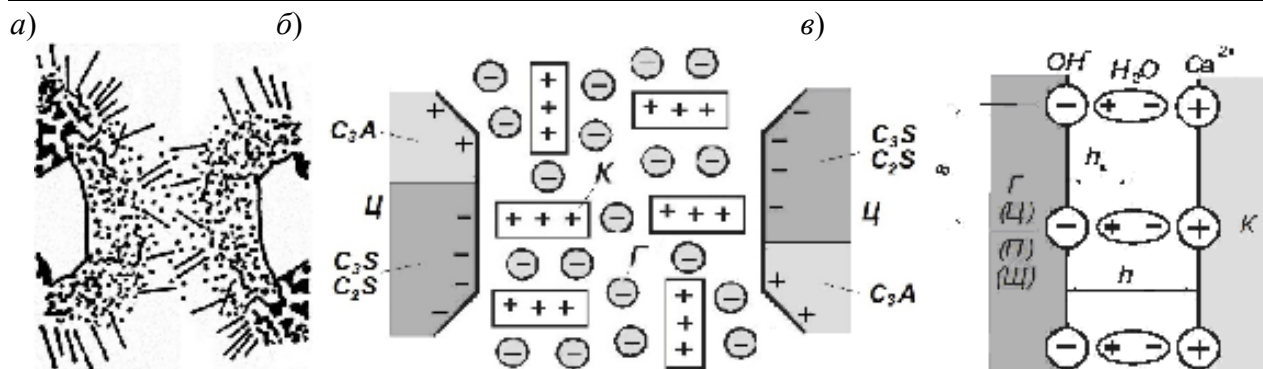


Рис.2 Схема електрогетерогенних контактів між частинками продуктів гідратації цементу, заповнювачів: а – загальна схема контакту між частками цементу через продукти гідратації (на основі схеми із [2]); б – схема контакту між частками цементу через продукти гідратації з електрогетерогенними контактами ЕГК; в – ЕГК через мономолекулярний водний прошарок

Основна гіпотеза щодо формування міцності й водостійкості штучного каменю мінеральних в'язучих і композиційних матеріалів на їх основі полягає у створенні структури з максимальною кількістю ЕГК за рахунок оптимального співвідношення продуктів гідратації з позитивним (кристалогідратів) і негативним (гідросилікатного гелю) поверхневим зарядом (сумарний заряд системи прагне до нуля).

На моделі структури рис.2 ґрунтується колоїдно-хімічна теорія міцності цементного каменю і бетону. Одиначним елементом міцності є парний контакт між протилежними потенціалвизначальними іонами кристалогідрату ( $Ca^{2+}$ ) і гідросилікатного гелю (цементу, мінеральних добавок, заповнювачів), що здійснюється через дипольну молекулу води

(рис.2, в). Сила взаємодії в такому контакті визначається відомим законом Кулона та рівнянням взаємодії між зарядом і дипольним моментом, що з нього витікає. Згідно теорії міцності дисперсних систем Ребіндера – Щукіна [22] міцність цементного каменю на розтяг  $R_t^{чк}$ , Па може бути визначена як добуток міцності ЕГК між поверхнями дисперсних часток  $R_t^{егк}$ , Па і поверхневої долі ЕГК у перерізі цементного каменю  $\gamma_s^{егк}$ , а міцність ЕГК між поверхнями дисперсних часток  $R_t^{егк}$  – як добуток сили взаємодії між потенціалвизначальними іонами ПВІ в парному контакті  $P_{егк}$ , Н і поверхневої концентрації потенціалвизначальних іонів ПВІ на дисперсній частці (кристалогідраті)  $n^0$ ,  $1/m^2$ :

$$R_t^{чк} = R_t^{егк} \times \gamma_s^{егк}; R_t^{егк} = P_{егк} \times n^0 = [Н \times 1/m^2 = Па]. \quad (3)$$

Поверхнева доля ЕГК у перерізі цементного каменю  $\gamma_s^{егк}$  залежить від його пористості, отже В/Ц, ступеня гідратації і т.д. і в найсприятливішому випадку може наближатись до 1. Сила парної взаємодії між ПВІ  $P_{егк}$  згідно рис.2, в складається із іон-іонної взаємодії (притяжіння) між ПВІ та іон-дипольної взаємодії між ПВІ дисперсної частки (кристалогідрату) і полярною молекулою води, через мономолекулярний

шар якої взаємодіють частки. Поверхневу концентрацію ПВІ на дисперсній частці  $n^0$  визначено в залежності від рівноважного електроповерхневого потенціалу за [10]. В результаті подальших перетворень (3) з деталізацією схем рис.1 і 2, б, в було встановлено величину  $R_t^{егк}$  для ЕГК між кристалогідратом  $Ca(OH)_2$  і негативно зарядженими поверхнями гідросилікатного гелю, мінеральних добавок або заповнювачів –  $1,4 \times 10^6$  Па, а також виведено рівняння



**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

міцності цементного каменю на розтяг  $R_t^{чк} \quad R^{чк} \approx 10R_t^{чк}$ :  
(міцність на стиск можна прийняти рівною

$$R_t^{чк} = 18,9 AB \alpha^u \times \frac{(Ц / B)^2}{0,29Ц / B + 3,1} \quad \text{при } B/Ц \geq 0,23; \quad (4)$$

$$R_t^{чк} = 360,5 AB \alpha^u \times \frac{1}{1,82Ц / B - 3,1} \quad \text{при } B/Ц < 0,23, \quad (5)$$

де  $A, B$  – доля максимально можливої кількості кристалогідратів і гідросилікатного гелю, відповідно, від маси цементу, яка залежить від мінерального складу цементу, для бездобавочного портландцементу  $A \approx 0,57$ ,  $B \approx 0,65$  [23];

$\alpha^u$  – ступінь гідратації цементу;  $Ц/B$  – цементно-водне відношення.

Адекватність цих рівнянь підтверджується збіжністю з експериментальними даними (рис.3). Аналіз рівнянь показує, що міцність цементного каменю залежить від  $B/Ц$ , долі максимально можливої кількості кристалогідратів і гідросилікатного гелю від маси цементу, зокрема, їх добутку  $AB$ , ступеня гідратації

цементу  $\alpha^u$ . Отримана розрахунковим шляхом залежність  $AB = f(A/B)$  (при  $B = 1,22 - A$ ) наведена на рис.4, з якого видно, що максимальне значення добутку  $AB$ , а отже, міцність за (4) і (5), спостерігається за  $A/B \approx 1$ .

На рис.5 наведена залежність міцності штучного каменю силікатних і алюмінатних в'язучих від співвідношення кількості кристалогідратних і гелевих продуктів їх гідратації  $K/G$ . Як видно із рис.5, ця залежність має екстремальний характер з максимумом для силікатних в'язучих 0,9–1, для алюмінатних – 0,15–0,2.

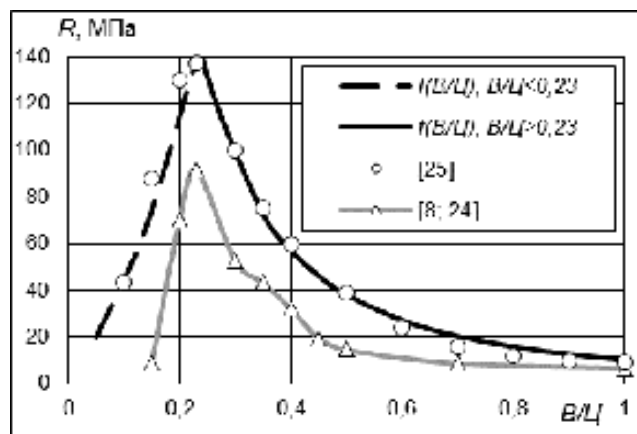


Рис.3 Залежність міцності цементного каменю  $R$  на стиск від  $B/Ц$ : розрахункових значень за (6), (7) при  $\alpha^u = 0,5$  і експериментальних значень за [8; 24; 25]

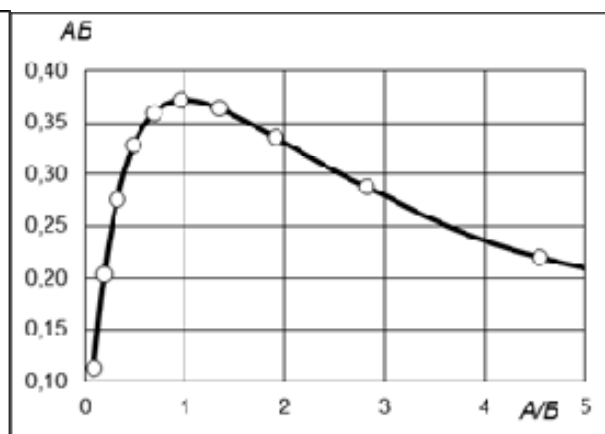


Рис.4 Залежність добутку масових долей від кількості цементу кристалогідратних і гелевих продуктів  $AB$  від їх відношення  $A/B$  [10]

Ці основоположні первинні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'язучих речовин та композиційних матеріалів на їх основі,

рівняння електроповерхневого потенціалу дисперсної фази, міцності ЕГК і цементного каменю дозволяють ефективно керувати властивостями бетону і композиційних

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

матеріалів на основі мінеральних в'язучих речовин.

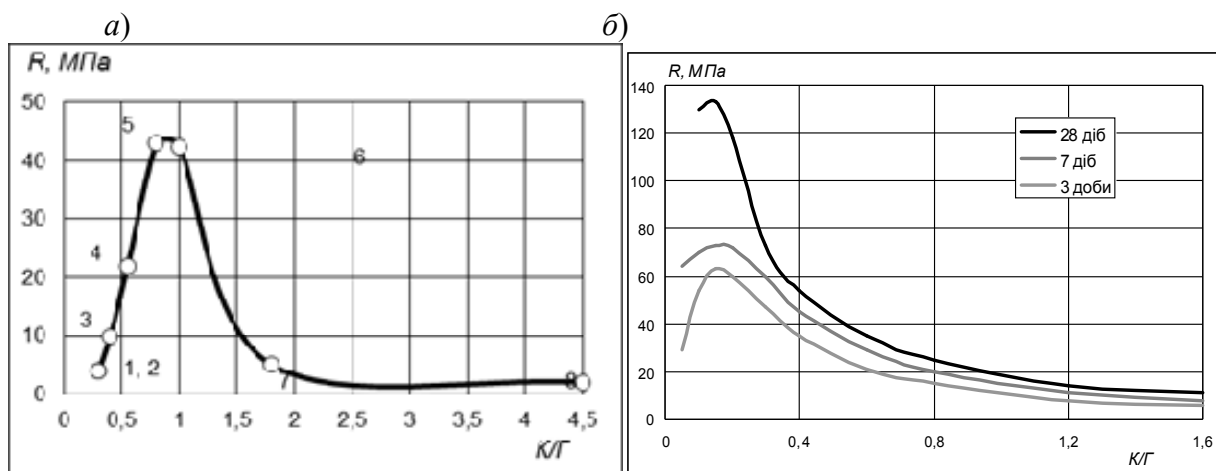


Рис.5 Залежність міцності на стиск  $R$  штучного каменю: а – силікатних в'язучих (1 – романцементу; 2 –  $C_2S$ ; 3 –  $0,25C_3S+0,75C_2S$ ; 4 –  $0,5C_3S+0,5C_2S$ ; 5 –  $0,75C_3S+0,25C_2S$ ; 6 –  $C_3S$ ; 7 – гідралічного вапна; 8 – повітряного вапна) від масового відношення кількості кристалогідратів до гіросилікатного гелю  $K/G$  [21]; б – алюмінатів кальцію різної основності від співвідношення за масою позитивно заряджених кристалогідратів  $C_3AH_8$  і негативно зарядженого гелю гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$   $K/G$  (побудована за даними [26])

**Безнапірна водопроникність композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих речовин** – рух води в капілярно-пористому матеріалі, зокрема, бетоні, під дією не тільки відомих гідростатичного тиску (згідно закону Дарсі) або капілярного підняття, а суми зовнішнього гідростатичного  $p_h$  і внутрішніх тисків [10; 27]. При зіткненні води з поверхнею сухого або вологого бетону починається її проникнення в нього під спільною дією вказаних тисків. Спочатку проникнення відбувається інтенсивно, потім по мірі водонасичення бетону уповільнюється до встановлення стаціонарного потоку. Дослідити цей процес дозволяють аналіз роботи однобічно або частково обводнених конструкцій, наприклад, обробки тунелів у обводнених ґрунтах (рис.6, а, б), емкісної споруди, а також нескладні пристосування і дослід, які моделюють цю роботу (рис.6, в, г).

На рис.6, г стаціонарному потоку відповідає права пряма ділянка інтегральної залежності кількості поглиненої води від часу (після 20 діб). Безнапірну водопроникність  $W_{бв}$  запропоновано

визначена за цією ділянкою:

$$W_{бв} = \frac{dV}{d\tau} \times \frac{1}{dS} = \left[ \frac{M^3}{c} \times \frac{1}{M^2} = \frac{M}{c} \right], \quad (8)$$

де  $dV/d\tau$  – об'єм поглиненої за одиницю часу води на прямій ділянці інтегральної залежності  $V = f(\tau)$ ;

$dS$  – площа входження потоку води в бетон.

Для бетону W2 (рис.6, г) безнапірна водопроникність за (8) складе  $3,5 \times 10^{-10}$  м/с.

Потік крізь бетон і цементний камінь визначається переважно гіросилікатним гелем ГСГ цементного каменю як складовою найбільшої дисперсності (рис.1, д). Стаціонарний потік встановлюється при рівності нулю суми зовнішнього  $p_h$  і внутрішніх тисків, що спричиняють фільтрацію – осмотичного  $p_{ос}$ , капілярно-осмотичного  $p_{ко}$ , капілярного підняття  $p_{кп}$ , електрокапілярного  $p_{ек}$  та перешкоджають їй – внутрішнього тертя (в'язкісного опору)  $p_{тр}$ , потенціалу течії  $p_{нт}$ . Природу цих тисків детально розкрито у [10; 25], рівняння їх рівноваги має вигляд:

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

$$p_h + p_{oc} + p_{ко} + p_{кп} + p_{ек} - p_{тр} - p_{нт} = 0, \quad (6)$$

де внутрішні тиски визначаються за [10; 25]. При незначному зовнішньому тиску, щільному цементному камені, незначній швидкості фільтрації можна прийняти  $p_h = 0$ ,  $p_{тр} = 0$ ,  $p_{нт} = 0$ :  $p_{oc} + p_{ко} + p_{кп} + p_{ек} = 0$ .

В результаті багаторазово виконуваних досліджень, таких, як вказано на рис.6, з, встановлено, що характерну криву безнапірної водопроникності цементного каменю можна уявити такою, що складається із 4 розділених переламками ділянок, дві останні з яких практично лінійні (рис.6, д, дві перші ділянки показані лінійними умовно). Цим ділянкам відповідають швидкості потоку  $dV/d\tau$ , обумовлені різними сполученнями внутрішніх тисків. При контакті води з поверхнею бетону її проникнення здійснюється під дією всіх вказаних внутрішніх тисків таким чином, що кут нахилу кривої на її 1-й ділянці є максимальним і на кожній з наступних

ділянок зменшується (рис.6, з, д). Електрокапілярний тиск  $p_{ек}$ , тиск капілярного підняття  $p_{кп}$  і капілярного осмосу  $p_{ко}$  діють в період водонасичення зразка водою, а також у разі перевищення  $dV/d\tau$  швидкістю випаровування з поверхні з, рис.6, б, а осмотичний  $p_{oc}$  – на всіх стадіях водонасичення та фільтрації.

З урахуванням викладеного механізм безнапірної водопроникності (фільтрації) полягає у встановленні стаціонарного потоку рідини крізь капілярно-пористу систему цементного каменю під дією сил осмотичного тиску води  $p_{oc}$  і сил тертя води о стінки капілярів. В результаті подальших перетворень рівняння (6) отримано залежність безнапірної водопроникності бетону  $W_{бп}$  від  $B/C$ , ступеня гідратації цементу  $\alpha^u$  та ін. [10]:

$$W_{бв} = \frac{p_{oc} P_{uc}^{uk} \delta_{au} \times \left( \frac{1}{\rho^u} + \frac{1}{\rho^e} \times \frac{B}{C} \right)}{\eta^l_\phi \alpha^u \gamma^e s^e}, \quad (7)$$

де  $P_{uc}^{uk}$  і  $\delta_{au}$  – пустотність цементного каменю і товщина адсорбційного шару води, відповідно:

$$P_{uc}^{uk} = \frac{\alpha^u \gamma^e \delta_{au}}{\rho^e \times \left( \frac{1}{\rho^u} + \frac{1}{\rho^e} \times \frac{B}{C} \right) \times \left( \frac{r^{2l,e}}{3} + \delta_{au} \right)}; \quad \delta_{au} = \frac{B/C - B_{зз}/C}{\rho^e \alpha^u \gamma^e s^e}, \quad (8)$$

$\gamma^e$  – частка гелю в цементному камені.

Розрахунки за (7–8) показали, що для  $B/C = 0,23-0,4$   $W_{бв}$  знаходиться у межах  $(1,7-4,4) \times 10^{-10}$  м/с, що близько до експериментальних величин (рис.9, з). Це підтверджує коректність уявлень про механізм безнапірної фільтрації води, що дозволяє використовувати значення  $W_{бв}$  для оцінки швидкості вилуговування цементного каменю і бетону (рис.6, а), кінетики повзучості тощо. Таким чином, на безнапірну

водопроникність цементного каменю і бетону на стадії водонасичення впливають осмотичний, капілярно-осмотичний, капілярний і електрокапілярні тиски, а на стадії встановлення стаціонарного потоку – осмотичний тиск і в'язкісний опір течії. Наведені рівняння та експериментальна методика дозволяють ефективно керувати водонепроникністю та довговічністю бетону.

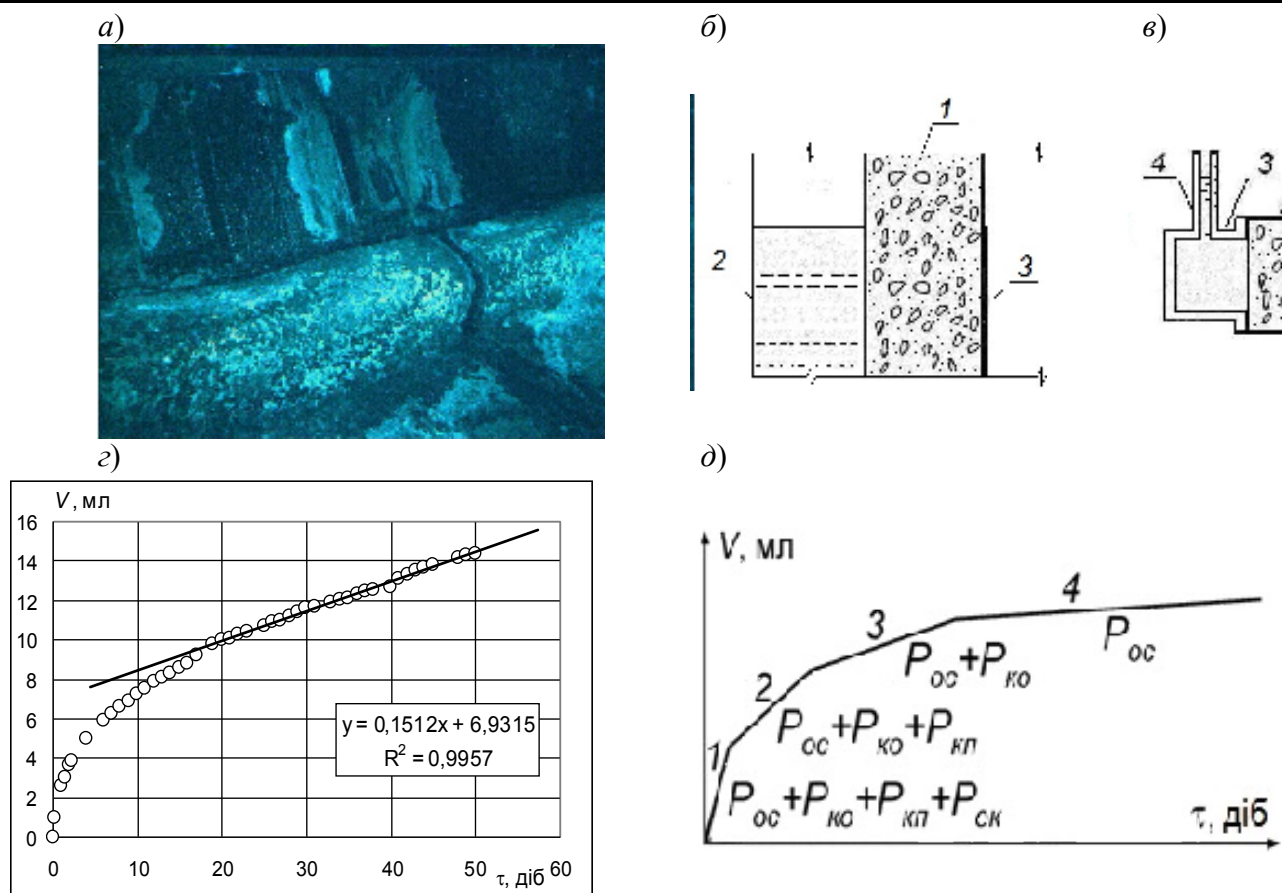


Рис.6 Безнапірна водопроникність бетону: а – патьоки і висоли на поверхні бетону W4–8 обробки тунелю метрополітену, розташованого в обводнених ґрунтах; б – модель умов, за яких відбувається безнапірна водопроникність (фільтрація) крізь конструкцію із бетону: 1 – конструкція; 2 – вода у ємності, водоймищі, ґрунті тощо; 3 – шар води на поверхні конструкції (у патьоку тощо); 4 – повітряне середовище; в – пристосування для дослідження безнапірної водопроникності: 1 – зразок бетону; 2 – водонепроникне покриття; 3 – чарунка з водою; 4 – вимірювальна трубка; г – експериментальна крива безнапірної водопроникності – інтегральна залежність кількості поглиненої зразком бетону W2 води  $V$  від часу  $\tau$ ; д – узагальнена крива безнапірної водопроникності цементного каменю або бетону

### Вилуговування цементного каменю і бетону

На основі уявлень про безнапірну водопроникність розглянуто механізм вилуговування цементного каменю і бетону від фільтрації води крізь них. Загальноприйнятий механізм і модель корозії бетону I виду, а також нормування його відповідних термінів служби ґрунтуються на уявленнях про фільтрацію води крізь бетон і вилуговування з нього вапна [28]. У [28] емпірично встановлено

граничну кількість  $CaO$   $K_{CaO} \approx 10\%$  або 0,1, винесення якої призводить до гранично допустимого зниження міцності бетону (у разі подальшого винесення відбувається різке неприпустиме зниження міцності). З цієї величини обчислюється кількість води  $V_v, \text{ см}^3/\text{см}^3$ , яка, фільтруючи крізь одиницю об'єму бетону, призводить до винесення з нього цієї кількості  $CaO$ , за час  $\tau$  (термін безпечної служби споруди).

З урахуванням цього запропоновано нормувати фільтраційні властивості бетону

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

для обводнених конструкцій і прогнозувати визначені за удосконаленими рівняннями із термін їх служби  $\tau$  [10]. Кількість води  $V$  і [28], у яких  $K_\phi$  замінено на  $W_{\text{бв}}$ :  
коefficient фільтрації  $K_\phi$  можуть бути

$$V_e = \frac{K_{CaO} \cdot \alpha_{CaO}}{c_{CaO}}; K_\phi = W_{\text{бв}} = \eta \times \frac{K_{CaO} \cdot \alpha_{CaO} \cdot l_\phi^2}{\tau c_{CaO}}, \quad (9)$$

де  $\alpha_{CaO}$  – витрата цементу у бетоні, г/см<sup>3</sup>;  
 $\alpha_{CaO}$  – максимальна доля  $CaO$  від маси цементу, яка здатна вилугуватись із нього, для бездобавочного цементу близько 0,63;  
 $c_{CaO}$  – розчинність  $CaO$ , 0,0012 г/см<sup>3</sup>;  
 $\eta$  – коефіцієнт впливу температури, за 20°C рівний 1;

$l_\phi$  – довжина шляху фільтрації або товщина конструкції, см;  
 $p$  – сума тиску води на обробку  $p_h$  і осмотичного тиску води  $p_{oc}$ , виражена у см водяного стовпа (напір):

$$p = (p_h + p_{oc}) / \rho^* g = [\text{Па} / ((\text{г/см}^3) \times (\text{м/с}^2)) = \text{м}]. \quad (10)$$

Величина осмотичного тиску води дорівнюватиме :

$$p_{oc} = \Delta c RT = 20 \times 8,31 \times 293 = 49000 \text{ Па} = 0,049 \text{ МПа},$$

де  $\Delta c = c_b - c_{sp}$  – різниця концентрації електроліту  $Ca(OH)_2$  в поровій волозі бетону  $c_b$  (та у патьоку, рис.6, б) і у ґрунтовій воді за обробкою споруди  $c_{sp}$ , моль/м<sup>3</sup>;

$c_b = 0,02$  моль/л = 20 моль/м<sup>3</sup> (рівна розчинності  $Ca(OH)_2$  у воді при рН = 12,5);

величиною  $c_{sp}$ , зневажили, тобто  $\Delta c = c_b$ .

Напір  $p_h$  у водопроникних ґрунтах дорівнює висоті стовпа води від рівня ґрунтових вод до обробки тунелю. У разі впливу підземних вод їх напір можна визначити шляхом прямого вимірювання тиску води за обробкою. За незначного тиску фільтрація води крізь бетонну (залізобетонну) обробку здійснюється за рахунок осмотичного тиску  $p_{oc}$ , величина якого 0,049 МПа практично постійна при контакті ґрунтової води з бетоном, цементним каменем. У такому вигляді (9), (10) прийнятні для нормування коефіцієнта фільтрації бетону конструкцій, наприклад, обробки тунелю.

Більш коректно величину  $K_{CaO}$  запропоновано визначити, виходячи з розроблених кількісних уявлень про міцність цементного каменю і бетону і природі ЕГК [10]. Згідно з цими уявленнями міцність

в'язучих визначається поверхневою часткою ЕГК  $\gamma_s^{\text{зек}}$ , яка у свою чергу визначається масовим відношенням кількостей кристалогідратних (позитивно заряджених) і гідросилікатних (негативно заряджених) продуктів гідратації цементу. Міцність цементного каменю  $R$  за (4), (5) знаходиться в екстремальній залежності від цього відношення з максимумом за  $K/G = 0,86 \approx 0,9$ .

Мінімально допустиму граничну відносну величину міцності  $K_{Gr}$  можна визначити як частку від ділення розрахункового значення міцності бетону на стиск  $f_{cd}$  на характеристичне (нормативне) значення  $f_{ck,prism}$  за ДБН В.2.6-98:2009. Наприклад, для бетону класу С32/40  $K_{Gr} = f_{cd} / f_{ck,prism} = 22/29 = 0,76$ . За рис.5, а зниженню міцності від максимального значення 44 МПа до мінімального  $44 \times 0,76 = 33$  МПа відповідає зменшення (за рахунок розчинення кристалогідратів  $Ca(OH)_2$ ) відношення  $K/G$  від 0,86 до 0,68, або на  $(0,86 - 0,68) / 0,86 = 0,21 = 21$  %. З урахуванням ступеня гідратації цементу  $\alpha^u = 0,5$  (в середньому)  $K_{CaO}$  складе  $K_{CaO} = (0,5 \times 0,21) \times 100 \approx 11$  %.

Приклад розрахунку нормованого  $W_{\text{бв}}$ :

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

підставивши у (9)  $l_f = 20$  см (товщина обробки тунелю метрополітену),  $\tau = 400$  років (нормативний термін служби тунелів метрополітену) тощо, отримуємо  $W_{\text{бв}} = 5,1 \times 10^{-10}$  м/с.

Як бачимо, отримана реальна гранична величина безнапірної водопроникності  $W_{\text{бв}}$ , яку можливо визначити за даними про склад

бетону. Цей спосіб придатний також для прогнозування довговічності бетону обробки (конструкції) на будь-якій ділянці шляхом відбору зразків (кернів), визначення дійсної величини їх безнапірної водопроникності  $W_{\text{бв}}$  і прогнозування терміну служби бетону на цій ділянці за допомогою виразу

$$\tau = \frac{V_{\text{об}} \times l_k}{W_{\text{бв}} \times l_{\text{об}}} = \left[ \frac{(cm^3/cm^3) \times cm}{(cm/c) \times cm} = c \right], \quad (11)$$

де  $l_k$ ,  $l_{\text{об}}$  – довжина шляху фільтрації в конструкції і випробовуваному зразку, відповідно, см.

Приклад: для реальних величин  $W_{\text{бв}} = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-10}$  м/с тощо  $\tau$  складатиме 2,1–210 років, що відповідає реальним, як вкрай низьким, так і тривалим термінами служби бетону при корозії 1 виду. Рівняння (11) дозволяє прогнозувати довговічність бетону за вилуговуванням і ефективно керувати нею. Отримані аналогічні моделі та рівняння для карбонізації захисного шару, мікробіологічної корозії, електрокорозії бетону від дії пульсуючого однонаправленого електричного струму [10; 29].

#### **Наднормативна довготривала повзучість бетону**

Аналіз результатів обстежень 25 великих залізобетонних мостів з максимальною довжиною прогону 53–195 м, зведених у 1955–93 гг. у В.Британії, Нідерландах, Норвегії, США, Чехії, Швейцарії, Швеції [30; 31] показав, що вони піддаються тривало зростаючим (long-term increase) надвеликим прогинам (excessive deflections, рис.7), обумовленим наднормативною довготривалою повзучістю бетону стиснутої зони. Як видно, довготривала повзучість бетону і надмірні (наднормативні) прогини прогонових споруд розвиваються протягом декількох десятиліть, прогини досягають декількох десятків см, а при екстраполяції й метрів, що значно

перевищує допустимі величини. Аналогічні деформації виявлені й для тонкостінних залізобетонних конструкцій [32].

Для уточнення механізму довготривалої повзучості бетону було виконано аналіз результатів тривалих експериментальних досліджень деформування цементного каменю (ПЦ І-500, В/Ц = 0,4, природне твердіння,  $R_{28} \approx 50$  МПа) [10]. Дослідження полягали в тривалому навантаженні осьовим стиском 15,2 МПа зразків-призм розміром 400×100×100 мм із цементного каменю і вимірюванні їх деформації  $\Delta h$  з точністю 0,01 мм. Кінетична крива деформування зразка представлена на рис.8, а, а узагальнена кінетична крива деформування цементного каменю – на рис.8, б.

За короткочасного навантаження пружне деформування цементного каменю спостерігалось в межах незначних стискаючих напруг – до 2,5–3 МПа, або 5–6 % його міцності. Відносна деформація в цьому випадку становила  $\varepsilon = 1,5 \times 10^{-3}$ , що відповідає модулю деформації  $G = \sigma/\varepsilon = 2,7 \times 10^3$  МПа – на порядок меншому, чим нормований залежно від класу модуль пружності бетону  $(2-3) \times 10^4$  МПа. За більш високої стискаючої напруги близько 10 МПа (20 % міцності) протягом декількох хвилин деформація стабілізувалась і за подальшого збільшення напруги збільшувалась незначно. За такими напругою й часом її впливу деформація ще була зворотною і після зняття

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

напруги зникала, але не миттєво, тобто мала еластичну складову. Отже, за стискаючих напруг понад 5–6 % міцності цементного каменю на стиск початкову стадію деформування, що триває долі секунди, можна визначити як умовно пружну. Деформації бетону, тривалість яких складає хвилини або десятки хвилин, в нормативах визначаються як деформації швидкоплинної повзучості. На початковій ділянці кінетичної кривої деформування, яка на рис.8, а виглядає

вертикальною (до  $\varepsilon = 2,7 \times 10^{-3}$ ), деформації протікали, як видно із рис.8, а, саме в ці дві стадії – умовно пружної деформації, що тривала долі секунди (відповідає ділянці 1 узагальненої кінетичної кривої деформування рис.8, б) і швидкоплинної повзучості, що тривала декілька хвилин або десятків хвилин (відповідає ділянці 2 рис.8, б). Відповідні їм відносні деформації –  $\varepsilon_{pr}$  і  $\varepsilon_{un}$ .

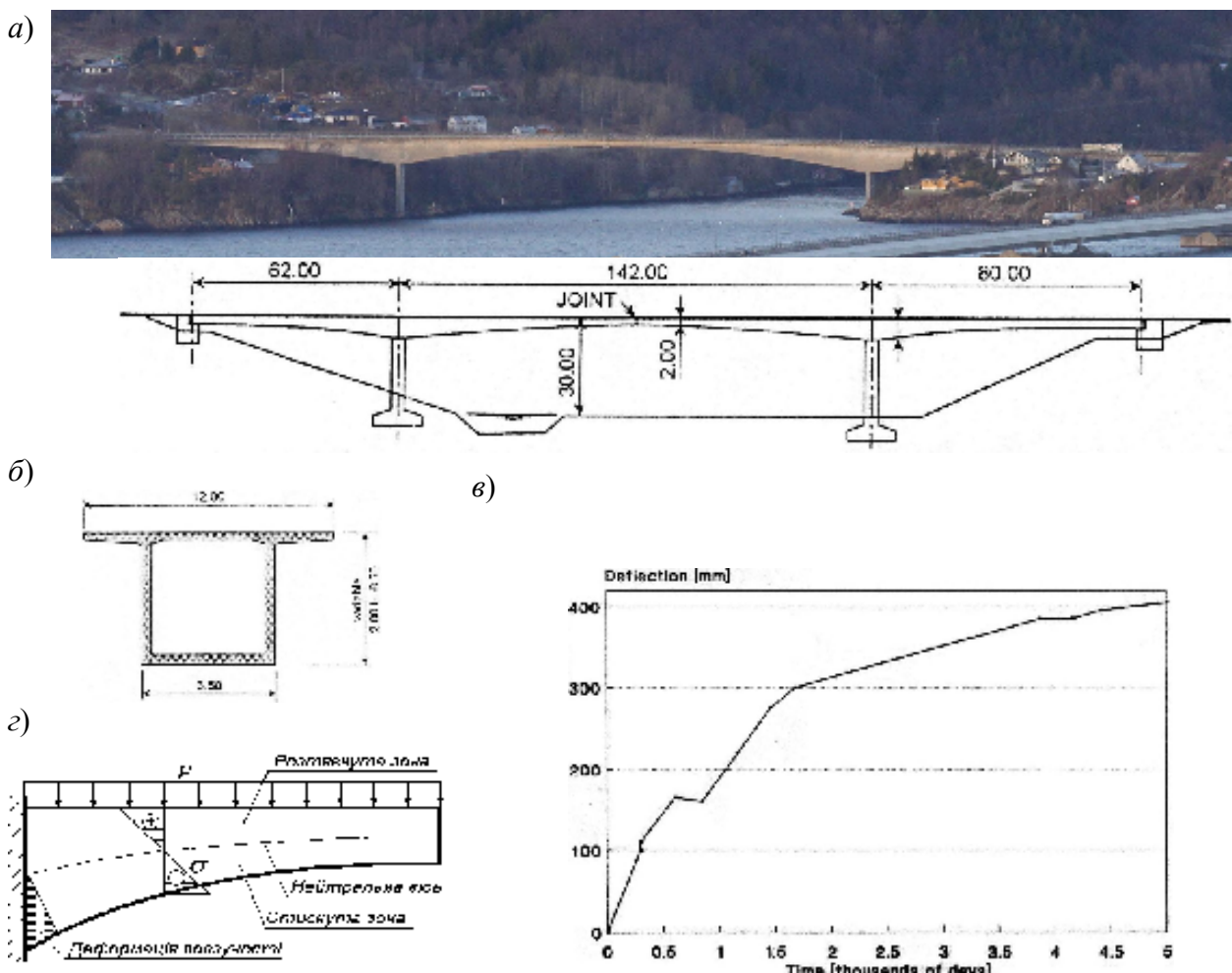


Рис.7 Залізобетонний міст Nordsund Bru (Норвегія). Рік побудови – 1971; довжина головного прогону – 142 м; конструкція – 2 Т-подібні рами з шарніром (with a hinge): а, б – фасад і поперечний переріз; в – діаграма розвитку прогину прогонової споруди (deflection, mm – мм) у часі (time, thousands of days – тис. діб); з – схема роботи прогонової споруди:  $p$  – навантаження;  $\sigma$  – нормальне напруження у перерізі: «-» – стискаюче; «+» – розтягувальне

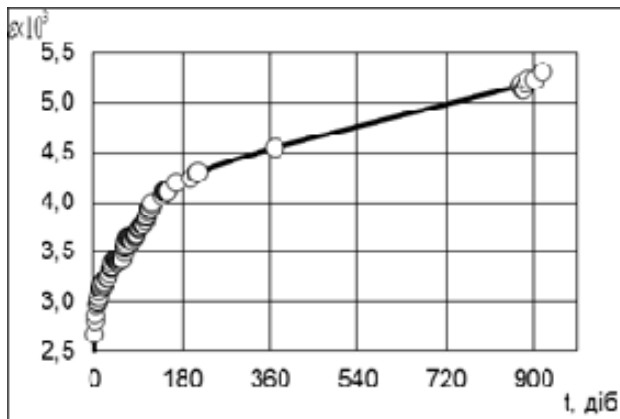


**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

За тривалого навантаження зразка постійним навантаженням 15,2 МПа деформації зростають спочатку інтенсивно, потім все більш повільно, як показано на кінетичній кривій деформування (рис.8, а). Відомо, що звичайна повзучість розвивається близько року [33] і спочатку протікає більш інтенсивно, потім уповільнюється. Характер деформування на найбільш криволінійній ділянці рис.8, а (десь до 180 діб) дає підставу вважати деформації на цій ділянці початковою більш інтенсивною стадією звичайної повзучості – звичайною нелінійною

повзучістю (відповідає ділянці 3 рис.8, б). Подальша ділянка графіку десь від 180 до 360 діб є вже майже прямою і відповідає стадії звичайної лінійної повзучості (ділянці 4 рис.8, б). Після 360 діб кут нахилу графіку ще зменшується і вже залишається незмінним до 900 діб та більше. Ця стадія і є доготривалою повзучістю, що відповідає ділянці 5 рис.8, б). Позначення відносних деформацій на стадіях звичайної (нелінійної та лінійної) і доготривалої повзучості –  $\varepsilon_{нн}^{2p}$ ,  $\varepsilon_{zn}^{2p}$  і  $\varepsilon_{дн}^{2p}$ , відповідно (рис.8, б).

а)



б)

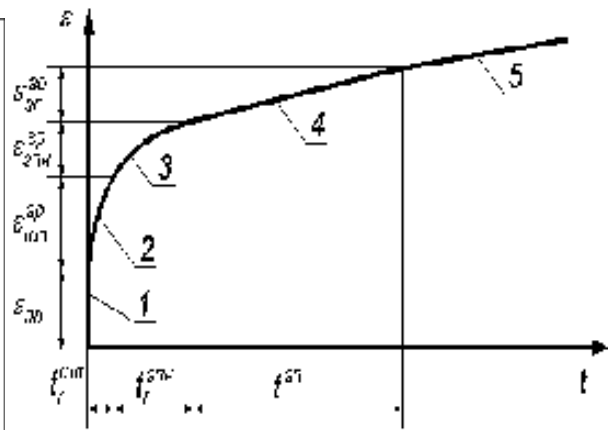


Рис.8 Кінетика тривалої деформації повзучості  $\varepsilon$  цементного каменю: а – зразка-призми 400×100×100 мм від стискуючого напруження 15,2 МПа; б – узагальнена кінетична крива деформування, стадії деформування: 1 – умовно пружної деформації; 2 – швидкоплинної повзучості; 3, 4 – звичайної повзучості – нелінійної (3) і лінійної (4); 5 – доготривалої повзучості

Механізми кожної стадії деформування, а також відповідні рівняння і схеми, що моделюють кінетику деформування на кожній із зазначених стадій і дозволяють визначати величину відносної деформації в будь-який момент

часу, наведені у табл.4. З урахуванням викладеного та графіків рис.8, феноменологічне рівняння повної граничної деформації  $\varepsilon^{2p}$  матиме вигляд:

$$\varepsilon^{2p} = \varepsilon_{np}^{2p} + \varepsilon_{нн}^{2p} + \varepsilon_{zn}^{2p} + \varepsilon_{zn}^{2p} + \varepsilon_{дн}^{2p}, \quad (12)$$

де члени рівняння – граничні відносні деформації стадій деформування:  $\varepsilon_{np}^{2p}$  – умовно пружної;

$\varepsilon_{нн}^{2p}$  – швидкоплинної повзучості;

$\varepsilon_{zn}^{2p}$  – звичайної повзучості нелінійної;

$\varepsilon_{zn}^{2p}$  – звичайної повзучості лінійної;

$\varepsilon_{дн}^{2p}$  – доготривалої повзучості.

Таким чином, встановлено, що у цементному камені бездобавочного портландцементу з В/Ц = 0,4 міцністю на

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

стиск 50 МПа пружні деформації відбуваються за короткочасного навантаження стискаючою напругою не більше 2,5–3 МПа з модулем пружності близько  $2,7 \times 10^3$  МПа, що на порядок менше модуля пружності бетону  $(2-3) \times 10^4$  МПа. За більших напруг до 10 МПа деформація набуває незворотну складову, а її зворотна складова стає еластичною (пружною післядією). За напруг понад 2,5–3 МПа цементний камінь піддається повзучості – швидкоплинній, звичайній, довготривалій, гранична величина відносної деформації якої (сумарна) досягає  $\varepsilon_{\text{цк}} = 6 \times 10^{-3}$ .

**Вплив складу та структури на властивості полідисперсних композиційних матеріалів, у т.ч. довготривалу повзучість бетону**

Властивості бетону як композиційного матеріалу залежать від його структури. Із табл.1 видно, що бетон як композиційний матеріал складається із

компонентів, різних за хімічним складом і технологічним походженням, один з яких є матрицею (зв'язуючим), а інші – наповнювачами (заповнювачами, рис.1). Структуру бетону можна представити як багаторівневу, в якій матриця кожного рівня структури також є композиційним матеріалом (табл.1). Кожний рівень структури якісно і кількісно можна охарактеризувати структурними характеристиками, наведеними у табл.1. На макро- і мезорівні такими характеристиками є коефіцієнти розсушення: крупного заповнювача розчином  $\alpha$  (відношення абсолютного об'єму цементно-піщаного розчину  $V_{\text{цпр}}$  до об'єму порот у крупному заповнювачі  $V_{\text{пуч}}^{\text{ц}}$  в  $1 \text{ м}^3$  бетону); дрібного заповнювача цементним тістом (каменем)  $\mu$  (відношення абсолютного об'єму цементного тіста (каменя)  $V_{\text{цт}}$  до об'єму порот у дрібному заповнювачі  $V_{\text{пуч}}^{\text{н}}$  в  $1 \text{ м}^3$ ):

$$\alpha = \frac{V_{\text{цпр}}}{V_{\text{пуч}}^{\text{ц}}} = \frac{\frac{P}{\rho_{\text{іст}}^{\text{н}}} + \frac{Ц}{\rho_{\text{іст}}^{\text{ц}}} + \frac{B}{\rho^6}}{\frac{Щ}{\rho_{\text{нас}}^{\text{ц}}} \cdot П_{\text{пуч}}^{\text{ц}}}; \quad \mu = \frac{V_{\text{цт}}}{V_{\text{пуч}}^{\text{н}}} = \frac{\frac{Ц}{\rho_{\text{іст}}^{\text{ц}}} + \frac{B}{\rho^6}}{\frac{П}{\rho_{\text{нас}}^{\text{н}}} \cdot П_{\text{пуч}}^{\text{н}}}, \quad (19)$$

де  $Щ, П, Ц, B$  – витрата щебеню, піску, цементу і води, відповідно, на  $1 \text{ м}^3$  бетону, кг;

$\rho_{\text{іст}}^{\text{ц}}, \rho_{\text{іст}}^{\text{н}}, \rho_{\text{іст}}^{\text{ц}}, \rho^6$  – істинна густина щебеню, цементу, піску і густина води,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$\rho_{\text{нас}}^{\text{ц}}, П_{\text{пуч}}^{\text{ц}}$  – насипна густина,  $\text{кг}/\text{м}^3$  і поротність щебеню;

$\rho_{\text{нас}}^{\text{н}}, П_{\text{пуч}}^{\text{н}}$  – насипна густина,  $\text{кг}/\text{м}^3$  і поротність піску, відповідно.

Основні особливості структури бетону:

- на кожному структурному рівні матриця заповнює міжзернові порототи між структуроутворюючими елементами і розсуває їх (табл.1).

- характер упаковки часток матриці в

прошарках між структуроутворюючими елементами (рис.13) визначає фізико-механічні властивості бетону, особливо безнапірну водопроникність і довготривалу повзучість.

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

---

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

---

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

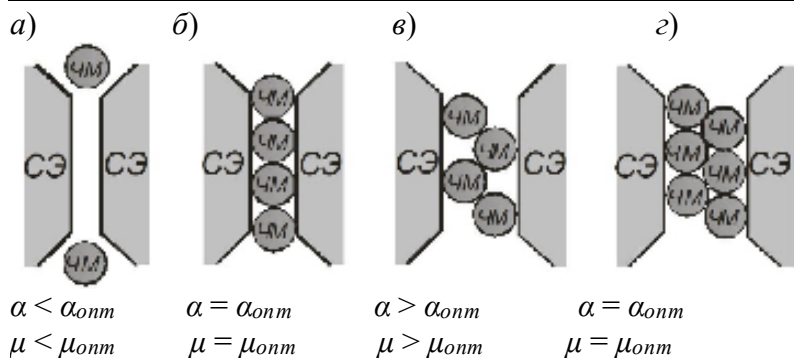


Рис.13 Формування упаковки часток матриці ЧМ в прошарках між структуроутворюючими елементами СЕ:  
*a, в* – неоптимальна структура прошарку з нещільним укладанням ЧМ в прошарках між СЕ; *б, з* – оптимальна структура прошарку з найщільнішою упаковкою ЧМ між СЕ

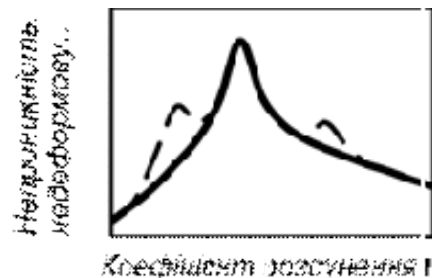


Рис.14 Загальний вигляд залежності непроникності, недеформованості та інших характеристик бетону від коефіцієнтів розсунення  $\alpha$  і  $\mu$

За  $\alpha$  ( $\mu$ ) < 1 розчин (цементне тісто або камінь) не заповнює всіх пустот між зернами крупного (дрібного) заповнювача. За  $\alpha$  ( $\mu$ ) = 1 розчин (цементне тісто) заповнює всі пустоти між зернами крупного (дрібного) заповнювача, зерна дотикаються, прошарок матриці між ними не утворюється. За  $\alpha$  ( $\mu$ ) > 1 розчин (цементне тісто) розсуває зерна крупного (дрібного) заповнювача. Очевидно, що для отримання високих показників фізико-механічних та фізичних властивостей бетону необхідне виконання останньої умови,

за якої між структуроутворюючими елементами кожного структурного рівня матеріалу утворюються прошарки матриці. Структура цього прошарку визначає властивості бетону, особливо фільтраційні та деформативні (рис.14). Найкращі показники властивостей відмічаються за найщільнішою упаковкою часток матриці в прошарку, якій відповідають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення  $\alpha_{opt}$  і  $\mu_{opt}$ , а залежності властивостей від  $\alpha$  і  $\mu$  є екстремальними з максимумами, відповідними  $\alpha_{opt}$  і  $\mu_{opt}$  (рис.14).

$$\alpha_{opt} = 2,1 \cdot \left(1 + \frac{d_n}{d_u}\right)^3 - 1,1; \quad \mu_{opt} = 2,1 \cdot \left(1 + \frac{d_u}{d_n}\right)^3 - 1,1, \quad (20)$$

де  $d_u, d_n, d_u$  – середній розмір визначальної фракції зерен крупного і дрібного заповнювача і часток цементу, відповідно, мм.

Бетони, в яких на всіх або частині рівнів структури структурні характеристики не відповідають оптимальним значенням, а структура має характер, що відповідає схемі рис.13, *в*, піддаються довготривалій повзучості – незворотній деформації, яка повільно розвивається при постійному стискаючому напруженні  $\sigma = const$ . Повзучість відбувається при стисненні бетону за рахунок витиснення часток

матриці із прошарків між структуроутворюючими елементами на кожному структурному рівні бетону, а також витиснення води із гідросилікатного гелю стиснутих зон конструкції та її міграції у розтягнуті зони (рис.10–12). Гранична відносна деформація довготривалої повзучості бетону  $\epsilon_b$  визначається за (17) максимально можливим зближенням структуроутворюючих часток і досягненням фактичними величинами коефіцієнтів розсунення оптимальних значень.

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

**Вплив довготривалої повзучості бетону на деформації конструкцій і довговічність за деформаціями**

Для стиснутих конструкцій повзучість бетону призводить до зменшення їх довжини (висоти). Гранична абсолютна деформація конструкції від довготривалої повзучості бетону складе:

$$\Delta h = \varepsilon_b h. \quad (21)$$

У конструкціях, що знаходяться у складному напружено-деформованому стані, наприклад таких, що згинаються, повзучість відбувається у стиснутих зонах під дією стискуючих напруг. В розтягнутих зонах конструкцій, відповідно, може відбуватись розкриття тріщин. Схема деформування конструкції, що згинається, від довготривалої повзучості бетону наведена на рис.12. Для довгомірних конструкцій довжиною десятки метрів та тонкостінних конструкцій товщиною десятки міліметрів довготривала повзучість бетону може призвести до понаднормативних деформацій цих конструкцій. Величини і кінетика розвитку цих деформацій можуть бути визначена розрахунками методами будівельної механіки з урахуванням схем

рис.12, залежностей 12–18, 21 і подібних, наведених в публікаціях авторів.

Таким чином, розроблені моделі і рівняння дозволяють прогнозувати довговічність залізобетонних конструкцій за деформаціями або управляти довговічністю за деформаціями шляхом управління складом бетону.

**Висновки**

Розроблені основні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'язучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі, зокрема, класифіковано їх як дисперсні системи і матеріали, встановлено поверхневі заряди і електроповерхневі потенціали їх часток, умови виникнення електрогетерогенних контактів між ними, розроблено основи теорії міцності й водостійкості шпичного каменю, встановлено закономірності безнапірної водопроникності, довготривалої повзучості бетону, корозійних та електрокорозійних процесів в ньому. Встановлені відповідні закономірності та отримані рівняння, які запропоновано застосовувати для управління властивостями та довговічністю композиційних матеріалів і конструкцій із них.

**Список використаних джерел**

1. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
3. Тейлор, Х. Химия цемента / Х.Тейлор; пер.с англ. А.И.Бойковой и Т.В.Кузнецовой. – Москва: Мир, 1996. – 560 с.
4. Рамачандран, В. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение / В.Рамачандран, Р.Фельдман, Дж.Бодуэн; пер.с англ. под ред.В.Б.Рапинова. – Москва: Стройиздат, 1986. – 278 с.
5. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И.Бабушкин, Г.М.Матвеев, О.П.Мчедлов-Петросян; под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна. – 4-е изд., перераб.и доп. – Москва: Стройиздат, 1986. – 408 с.
6. Вознесенский, В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А.Вознесенский, В.Н.Выровой, В.Я.Керш, Т.В.Ляшенко и др.; под ред. В.А.Вознесенского. – Київ: Будівельник, 1983. – 144 с.
7. Википедия [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.ru.wikipedia.org>

**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

---

8. Плугин, А.А. Совершенствование состава и структуры бетона с учетом электроповерхностных свойств его составляющих для повышения прочности и стойкости изделий кольцевого сечения: Дисс... к.т.н. – 05.23.05. – Защ.14.06.94. – Харьков: ХИСИ, 1994. – 245 с.
9. Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс... д.х.н. – 02.00.11. – Защ.14.06.89. – Киев: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
10. Плугин, А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: Дисс... д.т.н. – 05.23.05. – Защ.18.10.2005. – Харьков: УкрГАЖТ, 2005. – 442 с.
11. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Л.В.Трикоз, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин; под ред.А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2011. – 331 с.
12. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев; под ред. А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 224 с.
13. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.3. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев, О.С.Борзяк; под ред. А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 288 с.
14. Костюк, Т.А. Влияние волокнистых наполнителей на физико-механические свойства цементных композитов / Т.А.Костюк, Ал.А.Плугин, А.А.Плугин, В.А.Арутюнов, Н.Н.Партала, Ю.А.Суханова, Х.-Б.Фишер // 36. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків, 2014. – Вип.148. – Ч.2. – С.32–38.
15. Harcenko, I. Sandbeton für monolithischen Häuserbau am Polarkreis / I.Harcenko, A.Pantschenko, J.Stark, H.-B.Fischer // 16 Internationale Baustofftagung, 20–23 September 2006, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006. – Band 1. – P.0033–0046.
16. Krelaus, R. Nanotechnologische Verfahren zur Bestimmung von Grenzflächenreaktionen bei mineralischen Bindemitteln und Zusatzstoffen / R.Krelaus, M.Schmidt, M.Gehrke, B.Middendorf // 16 Internationale Baustofftagung, 20–23 September 2006, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006. – Band 1. – P.0455–0460.
17. Wild, S. Expansion Mechanism and Cementation in Cured PFA-Lime Composite / S.Wild, M.Haadi, G.Leng Ward // Advances in Cement Research. – 1990. – V.3. – No10. – P.55–74.
18. Trettn, R. Reactivity and Mechanism of Hydration of Cement Phases // Proc. of the 10<sup>th</sup> Internat. Congr. of the Chemistry of Cement. – Gothenburg: Inform Trycket. – 1997. – V.2. – 2ii050. – 8 p.
19. Плугин, А.А. Об электроповерхностном потенциале в твердеющих минеральных вяжущих // Вестник НТУ «ХПИ». – 2003. – Вып.15. – С.66–74.
20. Плугин, А.А. Об определении электроповерхностного потенциала в твердеющих минеральных вяжущих // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – Вып.33. – С.66–74.



**Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року**

---

21. Плагин А.Н., Плагин А.А. Коллоидно-химические аспекты прочности и водостойкости различных вяжущих и композиционных материалов // Proc.of 4th Intern. Conf. «Modern Building Materials, Structures and Techniques», Vilnius, Lithuania, May 10–13, 1995. – Vol.1. – Vilnius: Technika, 1995. – P.206–211.
22. Ребиндер, П.А. О механической прочности пористых дисперсных тел / П.А.Ребиндер, Е.Д.Щукин, Л.Я.Марголис // ДАН СССР. – 1964. – Т.154. – №3. – С.695–698.
23. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В.Чеховский, М.И.Бруссер. – Москва: Стройиздат, 1979. – 344 с.
24. Шумик, Д.В. Суперпластифицированная цементно-водная композиция для ремонта горных тоннелей: Дисс... к.т.н. – 05.23.05. – Харьков: ХарГАЖТ, 2001. – 231 с.
25. Киреенко, И.А. Расчет состава высокопрочных и обычных бетонов и растворов на стандартных и мелких песках. – Киев: Госстройиздат, 1961. – 80 с.
26. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – Москва: Стройиздат, 1986. – 208 с.
27. Plugin, A. The Mechanism of Water and Ionic Permeability of Concrete / A.Plugin, I.Prokopova, S.Wild, A.Plugin // Proc. of the 10<sup>th</sup> Intern. Congr. of the Chemistry of Cement. – Goteborg: Inform Trycket, 1997. – V.4. – 4iv075. – 8pp.
28. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н.Алексеев, Ф.М.Иванов, С.Модры, П.Шисль. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
29. Плагін, О.А. Електричні впливи на бетон (електрообробка та захист від електрокорозії бетонів, виробів і конструкцій із них) / О.А.Плагін, О.С.Борзяк, В.Б.Мартінова, О.К.Халюшев; за ред. А.А.Плагіна і М.М.Зайченка. – Харків: Форт, 2013. – 300 с.
30. Vitek, J.L. Behaviour and Modelling in Serviceability Limit States Including Repeated and Sustained Loads: Contribution to the State of the Art Report / Czech Technical University. – Prague, 1996. – 35 pp.
31. Vitek, J.L. Excessive Deflections of Prestressed Concrete Bridges / J.L.Vitek, V.Kristek // Diagnosis of Concrete Structures: Proc. of the 2<sup>nd</sup> RILEM Intern. Confer. – Bratislava: Expertcentrum, 1996. – P.310–315.
32. Плагін, А.А. Понаднормативна довгочасна повзучість бетону в залізобетонній конструкції місткісної споруди / А.А.Плагін, А.М.Плагін, С.М.Кудренко, Д.А.Плагін // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті: Зб. наук. праць ХарДАЗТ. – Харків, 2000. – Вип.37. – С.32–44.
33. Улицкий, И.И. Теория и расчет железобетонных стержневых конструкций с учетом длительных процессов. – Київ: Будівельник, 1967. – 345 с.

---

*Плагін Андрій Аркадійович, д-р техн. наук, професор, зав. кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд, Український державний університет залізничного транспорту. Тел.: (057) 730-10-63. E-mail: [plugin\\_aa@kart.edu.ua](mailto:plugin_aa@kart.edu.ua)*

*Plugin Andrii A., DSc, Professor, Head of Building Materials, Constructions and Structures Department, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (+38 057) 730-10-63. E-mail: [plugin\\_aa@kart.edu.ua](mailto:plugin_aa@kart.edu.ua)*

Стаття прийнята 25.05.2015 р