

Міністерство освіти та науки України  
Харківський національний університет міського господарства  
ім. О.М. Бекетова

Міністерство освіти та науки України  
Український державний університет залізничного транспорту

Кваліфікаційна наукова праця на  
правах рукопису

Чепурна Світлана Миколаївна

УДК 691.3:620.197.6

## ДИСЕРТАЦІЯ

«Бетон підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості з добавкою  
високодисперсної крейди»

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



С.М. Чепурна

Наукові керівники:

Золотов Михайло Сергійович, кандидат технічних наук, професор
--

Борзяк Ольга Сергіївна, кандидат технічних наук, доцент

Харків – 2018

## АНОТАЦІЯ

Чепурна Світлана Миколаївна. Бетон підвищеною водонепроникністю та корозійної стійкості з добавкою високодисперсної крейди. - На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 - будівельні матеріали та вироби - Харківський національний університет міського будівництва ім. О.М. Бекетова Міністерства освіти і науки України, Харків, 2018 р. Захист відбудеться в Українському державному університеті залізничного транспорту.

Робота присвячена розробці бетонів з високими експлуатаційними властивостями з добавкою високодисперсної крейди, що дозволить вирішити екологічні, енерго- та ресурсозберігаючі проблеми.

**У вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета і завдання дослідження, представлені наукова гіпотеза, новизна і практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про апробацію основних результатів дисертації, кількість публікацій, структуру та обсяг роботи.

**У першому розділі** виконано критичний аналіз найбільш значущих робіт у галузі теоретичних і експериментальних досліджень міцності та довговічності цементних композицій та бетонів під впливом різних факторів з позицій колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки. Проаналізовані відомості щодо залежності структури та міцності від електроповерхневих властивостей всіх компонентів. Між різноманітними зарядженими частинками дисперсної фази у неорганічних в'язучих, що твердіють, і композиційних матеріалах на їх основі утворюються електрогетерогенні контакти ЕГК, що обумовлено іон-іонними та іон-дипольними взаємодіями. Саме електрогетерогенні контакти ЕГК здатні забезпечити просторову міцну структуру композиту та визначають фізичні та фізико-механічні властивості бетону.

Для підвищення довговічності та експлуатаційних якостей бетонів використовують мінеральні добавки різноманітної природи, які спільно з цементом беруть участь у формуванні мікроструктури матричної основи, сприяють більш повній гідратації зерен цементу, локалізують внутрішні дефекти

– мікротріщини, мікропори і капілярні пори, що веде до утворення щільної мікрокристалічної структури бетону та підвищенню його міцності, морозостійкості та стійкості бетону у агресивному середовищі. При цьому оптимальна кількість мінеральної добавки в складі цементного каменю і бетону не залежить від материнської породи.

Широке використання у будівництві в якості мінеральних добавок знайшли карбонатні породи. Наведено аналіз літературних джерел щодо особливостей будови і властивості карбонатних порід як заповнювачів і наповнювачів для цементного каменю і бетону, зокрема вапняків і вапняків–черепашників. При досить широкому висвітленні питань впливу карбонатних заповнювачів та наповнювачів на процеси структуроутворення в цементному камені та бетоні мало досліджений вплив на ці процеси такої породи, як крейда.

Виконаний критичний аналіз найбільш значущих робіт щодо структури та властивостей крейди. Виходячи з цього прийнято ідеологію, що базується на дослідженні механізму впливу крейди, враховуючи наявність аморфної форми кремнезему, на процеси структуроутворення, і як наслідок, поліпшення фізико-механічних характеристик. Об'ємні запаси крейди з високим вмістом карбонату кальцію, що здатний приймати участь у структуроутворенні цементного композиту і бетону, а також слабка цементация частинок з високої питомою поверхнею створює передумови для використання меленої крейди в якості заповнювачів для бетонних сумішей і бетону.

**У другому розділі** наведені характеристики основних матеріалів і методів досліджень. Найбільші проблеми при використанні крейди в якості добавки пов'язані з введенням її до складу цементної композиції. Тому був використаний метод виготовлення високодисперсної крейди за допомогою диспергування у воді за допомогою стиснутого повітря. Наведено методи дослідження фізико-механічних властивостей – щільність, міцність на стиск і на розтяг при вигині, водонепроникність, морозостійкість за допомогою стандартних методів. Визначено методи оцінки деформативності. Для визначення корозійної стійкості бетону була використана експресна методика оцінки корозійної стійкості

цементного каменю у агресивному рідкому середовище, що розроблена М.І. Стрілковим. Наведено її стисло характеристику. Склад продуктів гідратації композиції на основі портландцементу, модифікованого високодисперсною крейдою досліджували методами електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії. Усі прийняті методи діють на території України.

**У третьому розділі** виконано теоретичне обґрунтування механізму впливу високодисперсної крейди на процеси структуроутворення цементного каменю і бетону. Було визначено, що в присутності карбонатних добавок відбуваються реакції продуктами яких є кристалічні фази, які характеризуються позитивним знаком поверхневого заряду. Була визначена величина вільної енергії Гібсса в системі високодисперсна крейда та клінкерні мінерали.

Розглянуто механізм структуроутворення цементного каменя в присутності добавки високодисперсної крейди, що складається з декількох етапів: – гідратація клінкерних мінералів і утворення гідроксиду кальцію; – взаємодія гідроксиду кальцію з аморфною формою кремнезему та утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, що супроводжується вивільненням карбонатної частини крейди; – взаємодія карбонату кальцію крейди з алюмінатом кальцію та утворення гідрокарбоалюмінату кальцію. При цьому, ефективність використання крейди, як пластифікуючої добавки обмежується величиною питомої площі поверхні, що має негативний поверхневий заряд, тобто наявністю органічних карбонатних частинок крейди з поверхнею вкритою аморфною формою кремнезему. Проведені термодинамічні розрахунки підтверджують висунуту гіпотезу щодо взаємодії карбонатвмісткої добавки - високодисперсної крейди з мінералами цементного клінкеру та продуктами його гідратації. Розрахована кількість карбонату кальцію, що використовується для створення представлених сполук з урахуванням мінерального складу цементу, ступеня гідратації клінкерних мінералів, ступеня засвоєння гіпсу.

Проведені дослідження підтвердили, що процес взаємодії карбонату кальцію з продуктами гідратації відбувається на поверхні зерен кальциту. В якості

джерела карбонату кальцію виступає високодисперсна крейда, що представляє собою суміш часток органогенного кальциту, що мають негативний поверхневий заряд за рахунок наявності аморфного кремнезему, та дрібних частинок хомогенного кальциту, що має позитивний поверхневий заряд. Аморфний кремнезем адсорбується на поверхні кальциту, що веде до перезарядки поверхні. При реакції розчинення клінкерних мінералів з утворенням гідросилікатів кальцію спочатку повинно вивільнитися аморфний кремнезем з поверхні високодисперсної крейди.

Згідно з особливостями структури високодисперсна крейда виконує роль пластифікуючої добавки. Частинки високодисперсної крейди з негативним електроповерховим зарядом адсорбуються на позитивно зарядженій поверхні цементних частинок, нейтралізуючи її та перешкоджаючи злипанню. Наявність на поверхні хомогенних частинок крейди позитивно заряджених ділянок при взаємодії з мінералами клінкеру призводить до злипання частинок, що веде до розшарування бетонної суміші та погіршення технічних властивостей бетонів, в цьому випадку необхідне використання розчинів органічних пластифікаторів на основі поверхнево-активних речовин ПАР.

За допомогою фізико-хімічних методів досліджень доведено, що присутність високодисперсної крейди в складі цементного каменю змінює фазовий склад гідратних новоутворень. Методами ІЧ-спектроскопії доведено, що добавка високодисперсної крейди призводить до зменшення у складі цементного каменю кількості портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та зниження основності гідросилікатів кальцію. Встановлено за даними ІЧ-спекторскопії та рентгенофазового аналізу, що добавка високодисперсної крейди в кількості до 20 % призводить до збільшення ступеня гідратації мінералів клінкеру, зниженню кількості вільного гідроксиду кальцію та утворенню низькоосновних гідросилікатів кальцію. Використання добавки збільшує зародкоутворення і швидкість формування кристалів.

Виконано лабораторні дослідження фізико-механічних властивостей, зокрема міцності на стиск, цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди з метою перевірки теоретичних уявлень щодо можливості її використання.

Встановлено, що введення добавки високодисперсної крейди до складу цементного розчину в кількості 10 % замість частини цементу є оптимальною. При збільшенні кількості показники міцності цементного каменю зменшуються.

У четвертому розділі виконані комплексні лабораторні дослідження з метою перевірки нових теоретичних уявлень і розробка бетонів з добавкою високодисперсної крейди.

Метою розрахунку було підібрати оптимальну кількість високодисперсної крейди для поліпшення фізико-механічних характеристик бетонів. Дослідження показали, що вплив високодисперсної крейди на міцність на стиск бетонів неоднаковий. Для бетонів, модифікованих 10 % високодисперсною крейдою приріс міцності спостерігається в усі терміни тужавіння та мають найбільшу щільність. При збільшенні відсотку високодисперсної крейди до 40 % міцність на стиск та щільність зменшується. При введенні пластифікатору до складу бетону з високодисперсною крейдою спостерігається збільшення міцності всіх зразків.

При визначенні міцності на розтяг при вигині встановлення, що найбільше значення мають бетони, модифіковані 10% високодисперсної крейди. Збільшення відсоткової кількості високодисперсної крейди у складі бетону веде до зниження показників міцності на розтяг при вигині. Дослідження водонепроникності бетонів, модифікованих високодисперсною крейди, показали, що цей показник не залежить від міцності на стиск. Слід зазначити, що бетони, модифіковані 10 % - 40 % мають високі марками за водонепроникністю.

Добавка високодисперсної крейди підвищує морозостійкість бетонних зразків. Слід зазначити, що коефіцієнт морозостійкості для зразків, що піддаються випробуванню згідно з 2-ми способом - при насиченні і відтаюванні зразків в 5 %-ому розчині хлориду натрію вище, ніж згідно з 1-ми способом. Оптимальна кількість добавки високодисперсної крейди, що забезпечує підвищення морозостійкості, дорівнює від 10 % до 30 %. Проведенні дослідження показують, що введення добавки високодисперсної крейди до складу в'язучого позитивно впливає на деформативність бетону і поліпшує пружньо-пластичні властивості

бетону, а збільшення показнику модулю пружності веде до підвищення трещіностійкості.

Використання високодисперсної крейди забезпечує підвищення корозійної стійкості цементного каменю в умовах впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони-магнію за рахунок зниження кількості гідроксиду кальцію, і зв'язування алюмінатної фази у стійкі продукти гідратації. Використання високодисперсної крейди сприяє утворенню більш щільної структури, забезпечує зниження ефективного коефіцієнту дифузії агресивних іонів та обумовлює утворення у приповерховому шарі продуктів корозії, що кольматують пори і додатково перешкоджають проникненню агресивних речовин вглиб бетону конструкцій. При цьому кількість продуктів корозії, що утворюються, їх об'єм не перевищує критичних і не веде до виникнення розклинюючих зусиль, що викликають руйнування цементного каменю. Підвищення корозійної стійкості цементного каменю, що містить високодисперсну крейду у своєму складі, в умовах впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони магнію, обумовлено зниженням кількості вільного гідроксиду кальцію і зв'язування алюмінатної фази у стійкі продукти гідратації.

На підставі проведених досліджень встановлено, що оптимальна кількість добавки високодисперсної крейди, що забезпечує підвищення водонепроникності і корозійну стійкість бетону в агресивному середовищі, що містять хлориди, сульфати та іони магнію, дорівнює від 10 % до 30 %, а введення пластифікатору в кількості 0,5 % веде до збільшення міцності на стиск і, відповідно, підсилює позитивні якості крейди.

У п'ятому розділі запропоновано технологічну схему виготовлення бетонної суміші, модифікованої високодисперсною крейдою і з урахуванням зазначеної технології надано можливість визначити техніко-економічний ефект від введення високодисперсної крейди до складу бетонної суміші.

**Ключові слова:** високодисперсна крейда, аморфна форма кремнезему, гідрокарбоалюмінат кальцію, новоутворення, низькоосновні гідросилікати кальцію, високоосновні гідросилікати кальцію.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у фахових виданнях та у виданнях що включені до наукометричних баз:*

1. Чепурная С.Н. Морозостойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего карбонат кальция (мел) / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2009. – № 54. – С. 66-70.

*(Особистий внесок: аналіз способів підвищення фізико-механічних характеристик бетону, зокрема морозостійкості.)*

2. Чепурная С.Н. Коррозионная стойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего мел / С.Н. Чепурная. М.С. Золотов // Містобудування та територіальне планування : наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА. 2009. – № 35. – С. 468-471.

*(Особистий внесок: дослідження способів визначення корозійної стійкості, аналіз способів підвищення корозійної стійкості, зокрема сульфатостійкості бетонів.)*

3. Чепурная С.Н. Влияние высокодисперсного карбоната кальция на технологические свойства бетонной смеси / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, Т.В. Жидкова // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2010. – № 56. – С. 80-85.

*(Особистий внесок: проведення лабораторних досліджень і технологічних властивостей бетонної суміші, модифікованих високодисперсною крейдою.)*

4. Чепурна С.М. Підвищення водонепроникності бетонів з добавкою високодисперсної крейди / Чепурна С.М., Жидкова Т.В., Чепурна М.Є. // Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві: зб. наук. праць – Луцьк, 2016. – Вип. 5. – С. 85–91.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування бетонів, модифікованих високодисперсною крейдою для підвищення водонепроникності бетонів.)*



5. Чепурная С.Н. Повышение коррозионной стойкости бетона транспортных сооружений добавкой высокодисперсного кальцита /С.Н. Чепурная, А.А. Плугин, О.С. Борзяк // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2018. – № 1(91). - С. 292–298.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування бетонів, модифікованих високодисперсним кальцитом – крейдою для підвищення корозійної стійкості бетонів.)*

6. Чепурна С.М. Бетони підвищеної водонепроникності з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди) / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // Містобудування та територіальне планування: наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА, 2018. – № 66. – С. 629–637.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсного кальциту – крейди для підвищення водонепроникності бетонів.)*

7. Чепурна С.М. Гідратація портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди / О.С. Борзяк, С.М. Чепурна // Зб. наук. праць Укр. держ. ун-ту залізнич. трансп., 2018. – Вип. 175. – С. 110–117.

*(Особистий внесок: розрахована кількість карбонату кальцію, що використовується для створення представлених сполук з урахуванням мінерального складу цементу, ступеня гідратації клінкерних мінералів, ступеня засвоєння гіпсу.)*

#### ***Публікації апробаційного характеру***

8. Чепурная С.Н. Бетоны на основе вяжущей композиции, содержащей местные материалы, стойкие в сульфатных и магниезиальных агрессивных жидких средах / М.С. Золотов, Т.В. Жидкова, С.Н. Чепурная // Проблемы реализации реформирования отрасли жилищно-коммунального хозяйства: материалы всеукр. науч.-практ. конф. (Харьков, 27–28 ноября 2003 г.) – Харьков: ХНАХГ, 2003. – С. 178.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості використання бетонів, модифікованих крейдою в агресивних середовищах.)*

9. Чепурная С.Н. Повышение универсальности бетона за счет комплексности добавок, содержащих карбонат кальция / С.Н. Чепурная // XXXIV науч.-техн. конф. преп., асп. и сотр. ХНАГХ: тезисы докладов (Харьков, 12–14 мая 2008 г.) – Харьков: ХНАГХ. 2008. – С. 17-18.

10. Чепурная С.Н. Структурообразующая роль карбоната кальция как одного из составляющих известняка в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная// Градостроительные аспекты устойчивого развития крупных городов: материалы VII междунар. науч.-практ. конф. (Харьков, 21-23 апреля 2009 г.) – Харьков: ХНАГХ, 2009. – С. 61-62.

11. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на новообразования в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Строительство: проблемы и перспективы: сб. статей по материалам междунар. науч.-практ. конф. (Махачкала, 29–30 марта 2013 р.) – Махачкала: ДГИНХ, 2013. – С. 141-143.

*(Особистий внесок: дослідження новоутворень у цементному камені під дією високодисперсної крейди.)*

12. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на физико-механические показатели бетона. / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, С.В. Волювач, Т.В. Жидкова // Архитектура, строительство, съвременност: шеста Междунар. науч. конф.: сб. доклади (Варна, 31 мая–1 июня 2013 р.) – Варна, 2013. – Т. II – С. 225-233.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення фізико-механічних показників бетону.)*

13. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на водонепроницаемость бетона. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Perspective Trends in Scientific Research – 2015: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 17–22 October 2015.) – Bratislava, 2015. – V. 2. – P. 156-157.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди для підвищення водостійкості.)*

14. Чепурная С.Н. Мелкозернистый бетон на основе высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Economics, Science, Education: Integration and synergy: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 18–21 January 2016.) – Bratislava, 2016. – V. 3. – P. 122.

*(Особистий внесок: дослідження та оптимізація складів дрібнозернистого бетону добавкою високодисперсної крейди.)*

15. Чепурная С.Н. Деформативность бетона с добавкой высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная // Матеріали II міжнар. наук.-практ. конф. "Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук" (Ужгород, 8–9 квітня 2016 р.) – Ужгород, 2016. – Ч. 1. – С. 113-116.

16. Чепурна С.М. Високодисперсна крейда як добавка для бетонів / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // VI міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 19-21 квітня 2017 р.) – Харків, 2017. – С. 78.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди як добавки.)*

#### **Додаткові публікації**

17. Чепурная С.Н. Свойства бетонов модифицированных тонкодисперсным мелом / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky. – 2016. - № 4. – P. 59-62.

*(Особистий внесок: проведення пошукових досліджень за допомогою інфрачервоної спектроскопії.)*

18. Чепурная С.Н. Анализ использования высокодисперсного мела как минеральной добавки в составе мелкозернистых бетонов. // С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова. // ScieneRise. – 2016. – Vol. № 12/2 (29). – P. 65–68.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди.)*

## ABSTRACT

Chepurna S.M. Concrete have waterproofing and corrosion resistance with the addition of highly dispersed chalk. – Manuscript copyright.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences by specialty 05.23.05-building materials and products - O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2018. Defence will be held at the Ukrainian State University of Railway Transport.

The work is devoted to the development of concrete compositions with high performance properties with the addition of fine chalk, which will solve ecological, energy and resource-saving problems.

**In the introduction**, the relevance of the topic of the dissertation is substantiated, the purpose and objectives of the research are formulated, the scientific hypothesis, novelty and practical value of the obtained results are presented. Information about testing the main results of the dissertation has been provided, the number of publications, structure and scope of work.

**The first section**, the critical analysis of the most significant works in the field of theoretical and experimental studies of the strength and durability of cement compositions and concrete under the influence of various factors from the standpoint of colloidal chemistry and physico-chemical mechanics has been carried out. The data on dependence of structure and strength on the electrical properties of all components have been analyzed. Between differently charged particles of the dispersed phase in inorganic abrasive, hardening and composite materials, on their basis are formed electrohegenerative contacts of the EGC due to ion-ion and ion-dipole interactions. It is the electroheterogenic contacts of the EGC that can provide a spatial solid structure of the composite and determine the physical and physical and mechanical properties of the concrete.

In order to increase the durability and performance of concrete, mineral additives of various nature are used, which, together with the cement, take part in the formation of the microstructure of the matrix base, promote more complete hydration of cement grains, localize internal defects - microcracks, micropores and capillary pores, which

leads to the formation of a dense microcrystalline structure concrete and increase its strength, frost resistance and stability of concrete in an aggressive environment. In this case, the optimal amount of mineral additive in the composition of cement stone and concrete does not depend on the parent rock.

Carbonate rocks were widely used in construction as mineral additives. The analysis of literary sources concerning features of structure and properties of carbonate rocks as fillers and fillers for cement stone and concrete, in particular limestones and shells, has been given. With a wide coverage of the effects of carbonate fillers and fillers on the processes of structuring in cement stone and concrete, the effect on these processes of a rock such as chalk has been investigated little.

The critical analysis of the most significant works on the structure and properties of chalk has been carried out. Proceeding from this, an idea based on the study of the mechanism of the influence of chalk, taking into account the presence of an amorphous form of silica, on the processes of structuring, and, as a consequence, the improvement of physical and mechanical characteristics has been accepted. The volume reserves of chalk with high content of calcium carbonate, which can take part in the formation of cement composite and concrete, as well as weak cementation of particles with a high specific surface creates preconditions for the use of ground chalk as fillers for concrete mixtures and concrete.

**The second section,** the characteristics of the main materials and research methods are given. The biggest problems with the use of chalk as an additive is related to its introduction into the composition of the cement. Therefore, a method for the production of highly dispersed chalk by means of dispersion in water using compressed air was used. The methods of research of physical and mechanical properties - density, compressive strength and stretching at bending, water resistance, frost resistance with standard methods are given. Methods of deformation estimation are determined. To determine the corrosion resistance of concrete cement, an express method for assessing the corrosion resistance of a cement stone in an aggressive liquid medium, which was developed M.I. Strelkov has been used. Its brief description is given. The composition of the products of hydration of the composition based on Portland cement, modified

with highly dispersed chalk, was investigated using electron microscopy, X-ray diffraction analysis and infrared spectroscopy. All accepted methods operate on the territory of Ukraine.

**In the third section**, the theoretical substantiation of the mechanism of the influence of high-fossil chalk on the processes of the formation of cement stone and concrete has been fulfilled. It was determined that in the presence of carbonate admixtures there are reaction products whose crystalline phases are characterized by a positive sign of the surface charge. The value of free Gibbs energy in the system of high-disperse chalk and clinker minerals was determined.

The mechanism of formation of cement stone in the presence of a fine disperse chalk additive, consisting of several stages, is considered: - hydration of clinker minerals and formation of calcium hydroxide; - interaction of calcium hydroxide with an amorphous form of silica and the formation of low-calcium hydrosilicates, which is accompanied by the release of the carbonate part of the chalk; - the interaction of calcium calcium carbonate with calcium aluminate and the formation of calcium hydrocarboaluminate. In this case, the effectiveness of the use of chalk as a plasticizer additive is limited to the magnitude of the surface area of the surface, which has a negative surface charge, that is, the presence of organogenic carbonate particles of chalk with a surface covered with amorphous form of silica. The conducted thermodynamic calculations confirm the hypothesized hypothesis concerning the interaction of a carbonate-containing additive - highly dispersed chalk with minerals of cement clinker and products of its hydration. Calculated amount of calcium carbonate used to create the presented compounds, taking into account the mineral composition of cement, the degree of hydration of clinker minerals, the degree of gypsum fixation.

The conducted studies confirmed that the process of interaction of calcium carbonate with the products of hydration occurs on the surface of calcite grains. As a source of calcium carbonate is highly dispersed chalk, which is a mixture of particles of organogenic calcite having a negative surface charge due to the presence of amorphous silica and small particles of chemogenic calcite, which has a positive surface charge. Amorphous silica is adsorbed on the surface of calcite, which leads to recharging the

surface. In the reaction of the dissolution of clinker minerals with the formation of calcium hydrosilicates first amorphous silica from the surface of the fine chalk should be released.

According to the peculiarities of the structure, highly dispersed chalk acts as a plasticizer additive. Particulates of a highly dispersed chalk with a negative electric charge are adsorbed on a positively charged surface of the cementitious particles, neutralizing it and preventing sticking. The presence on the surface of chemogenic particles of chalk of positively charged sites in conjunction with minerals of the clinker leads to the adhesion of particles, which leads to the stratification of the concrete mixture and deterioration of the technical properties of concrete, in this case, it is necessary to use solutions of organic plasticizers on the basis of surfactants surfactant.

With the help of physical and chemical methods of research, it has been proved that the presence of highly dispersed chalk in the composition of a cement stone changes the phase composition of hydrated neoplasms. With the help of IR spectroscopy, it has been proved that the addition of highly dispersed chalk leads to a decrease in the amount of cement stone in the amount of Portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  and reduction of the basicity of calcium hydrosilicates. According to the data of IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, the addition of highly dispersed chalk in an amount up to 20% leads to an increase in the degree of hydration of minerals of clinker, a decrease in the amount of free calcium hydroxide and the formation of low-calcium hydrosilicates. The use of the additive increases the nucleation rate and the formation rate of the crystals.

The laboratory researches of physical and mechanical properties, in particular compressive strength, cement stone with the addition of highly dispersed chalk, are carried out in order to test theoretical ideas about the possibility of its use. It was established that the introduction of a fine chalk additive into a cement solution in the amount of 10% instead of part of the cement is optimal. As the number increases, the strength indicators of the cement stone decrease.

**The fourth section**, complex laboratory studies were performed to test new theoretical concepts and the development of concrete with the addition of fine chalk.

The purpose of the calculation was to define the optimal amount of fine chalk needed to improve the physical and mechanical characteristics of concrete. Studies have shown that the effect of highly dispersed chalk on the strength of compression of concrete is uneven. For concrete modified with 10% fine chalk, increased strength is observed in all periods of hardening and has the highest density. With an increase in the percentage of fine chalk to 40% compressive strength and density decreases. When the plasticizer is introduced into the composition of high-dispersed chalk concrete, an increase in the strength of all specimens is observed.

When determining the tensile strength at the bending of the installation, the most important are concrete, modified 10% of fine chalk. An increase in the percentage of highly dispersed chalk in the concrete leads to a decrease in bending tensile strength. Investigation of the waterproofness of concrete, modified high-fossil chalk, showed that this index does not depend on compressive strength. It should be noted that concrete, modified 10% - 40% have high marks for water resistance.

The addition of highly dispersed chalk increases the frost resistance of concrete samples. It should be noted that the coefficient of freezing resistance for specimens subject to the test in accordance with the second method - when saturated and thawed samples in a 5% solution of sodium chloride higher than in the first way. The optimum amount of the addition of fine chalk, which increases the frost resistance, is from 10% to 30%. Studies show that the introduction of the addition of highly dispersed chalk to the binding agent positively affects the deformability of concrete and improves the elastic-plastic properties of concrete, and an increase in the index of elastic modulus leads to increased cracking strength.

The use of highly dispersed chalk ensures an increase in the corrosion resistance of cement stone under the influence of aggressive solutions containing sulfate ions and magnesium ions by reducing the amount of calcium hydroxide and binding of the aluminate phase to stable products of hydration. The use of highly dispersed chalk contributes to the formation of a more dense structure, provides a reduction in the effective diffusion coefficient of aggressive ions and causes the formation in the near-surface layer of products of corrosion, which pluck pores and further prevent the



penetration of aggressive substances into the concrete structures. At the same time, the amount of corrosion products produced, their volume does not exceed the critical and does not lead to disruptive forces that cause the destruction of cement stone. Increasing the corrosion resistance of cement stone containing highly dispersed chalk in its composition under the influence of aggressive solutions containing sulfate ions and magnesium ions is due to a decrease in the amount of free calcium hydroxide and the coupling of the aluminate phase to stable products of hydration.

On the basis of the conducted researches it was established that the optimal amount of the addition of fine chalk, which provides increased water resistance and corrosion resistance of concrete in an aggressive environment, containing chlorides, sulfates and magnesium ions, is from 10% to 30%, and the introduction of plasticizer in the amount of 0.5 % leads to increased compressive strength and, accordingly, increases the positive qualities of the chalk.

**The fifth section** the technological scheme of manufacturing of concrete mixture, modified with highly dispersed chalk has been proposed, and taking into consideration the given technology, a possibility to determine the techno-economic effect of the introduction of highly dispersed chalk into the concrete mixture has been substantiated .

**Keywords:** highly dispersed chalk, silicic acid, calcium hydrocarboaluminate, neoplasms, low calcium hydrosilicates.

## LIST OF PUBLICATIONS ON DISSERTATION TOPIC

*Articles in the specialized editions and in the publications included in the scientific-mathematical bases:*

1. Chepurnaia S.N. Morozostoikost betona na osnove viazhushcheho komponenta, soderzhashcheho karbonat kaltsyia (mel) / Chepurnaia S.N., Zolotov M.S. // Naukovyi visnyk budivnytstva. Kharkiv : KhDTUBA KhOTV ABU. – 2009. – S. 66–70.

*(Personal contribution: analysis of methods for increasing the physical and mechanical characteristics of concrete, in particular frost resistance).*

2. Chepurnaia S.N. Korrozyonnaia stoikost betona na osnove viazhushcheho komponenta, soderzhashcheho mel / Chepurnaia S.N., Zolotov M.S. // Naukovo-

tekhnichnyi zbirnyk Mistobuduvannia ta terytorialne planuvannia. Kyiv: KNUBA. – 2009. – № 35. – S. 468–471.

*(Personal contribution: research on ways to determine corrosion resistance, analysis of ways to increase corrosion resistance, in particular, the sulphate resistance of concrete).*

3. Chepurnaia S.N. Vlyianyie vyisokodispersnoho karbonata kaltsyia na tekhnolohycheskye svoistva betonnoi smesy / Chepurnaia S.N., Zolotov M.S., Zhydkova T.V. // Naukovyi visnyk budivnytstva. Kharkiv: KhDTUBA KhOTV ABU. – 2010. – S. 80–85.

*(Personal contribution: carrying out of laboratory researches and technological properties of a concrete mixture, modified by fine chalk).*

4. Chepurna S.M. Pidvyshchennia vodonepronyknosti betoniv z dobavkoiu vyisokodispersnoi kreidy / Chepurna S.M., Zhydkova T.V., Chepurna M.Ie. // Zb. naukovykh prats «Suchasni tekhnolohii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi» – Lutsk. – 2016. – Vyp. 5. – S. 85–91.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of application of highly modified chalk modified to enhance the waterproofness of concrete).*

5. Chepurnaia S.M. Povishenye korrozyonnoi stoikosty betona transportnykh sooruzhenyi dobavkoi vyisokodispersnoho kaltsyta /Chepurnaia S.N., Pluhyn A.A., Borziak O.S. // Naukovyi visnyk budivnytstva. Kharkiv: KhDTUBA KhOTV ABU. – 2018. – № 1(91). – S. 292–298.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of application modified with highly dispersed calcite - chalk to enhance the corrosion resistance of concrete).*

6. Chepurna S.M. Betony pidvyshchenoi vodonepronyknosti z dobavkoiu vyisokodispersnoho orhanohennoho kaltsytu (kreidy) / Chepurna S.M., Borziak O.S. // Naukovo-tekhnichnyi zbirnyk Mistobuduvannia ta terytorialne planuvannia. Kyiv: KNUBA. – 2018. – № 66. – S. 629–637.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of using highly dispersed calcite - chalk to enhance the waterproofness of concrete).*

7. Chepurna S.M. Hidratatsiia portlandtsementu v prysutnosti dobavky vyisokodispersnoi kreidy / O.S. Borziak, S.M. Chepurna // Zbirnyk naukovykh prats UkrDUZT. – 2018. – Vyp. 175. – S. 110-117. (International Scientific Center Index Copernicus).

*(Personal contribution: calculated amount of calcium carbonate used to create the presented compounds, taking into account the mineral composition of the cement, the degree of hydration of clinker minerals, the degree of gypsum digestion).*

### ***Materials testing the results of dissertation research***

8. Chepurnaia S.N. Betonyi na osnove viazhushchei kompozytsyy, soderzhashchei mestnyie materyalyi, stoikye v sulfatnyikh y mahnezyalnyikh ahressyvnyikh zhydkykh sredakh / Zolotov M.S., Zhydkova T.V., Chepurnaia S.N. // Проблемы realizatsyy reformyrovaniya otrasly zhylyshchno-kommunalnoho khoziaistva: materyaly vseukraynskoii nauchno-praktycheskoii konferentsyy. Kharkov: KhNAKKh. – 27–28 Noiabria 2003. – S. 178.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of using concrete modified by chalk in aggressive environments).*

9. Chepurnaia S.N. Povyisheniye unyversalnosti betona za schet kompleksnosti dobavok, soderzhashchykh karbonat kaltsyia / Chepurnaia S.N. // XXXIV nauchno-tekhnicheskaiia konferentsyia prepodavatelei, aspyrantov y sotrudnykov KhNAKKh: tezysy dokladov. Kharkov: KhNAKKh. – 12–14 maia 2008. – S. 17–18.

10. Chepurnaia S.N. Strukuroobrazuiushchaia rol karbonata kaltsyia kak odnogo yz sostavliaiushchykh yzvestniaka v viazhushchem komponente betona / Chepurnaia S.N. // Нрадостройтельные аспекты ustoichyvoho razvytiya krupnykh horodov: materyaly VII mezhdunarodnoii nauchno-praktycheskoii konferentsyy. Kharkov: KhNAKKh. – 21–23 apreliia 2009. – S. 61–62.

11. Chepurnaya S.N. Vliyanie tonkodispersnogo mela na novoobrazovaniya v vyazhushchem komponente betona / Chepurnaya S.N., Zhidkova T.V. // Stroitelstvo:

problemyi i perspektivy: sbornik statey po materialam mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Mahachkala: DGINH. – 29–30 marta 2013. – S. 141–143.

*(Personal contribution: study of cementitious tumors under the influence of highly dispersed chalk).*

12. Chepurnaya S.N. Vliyanie tonkodispersnogo mela na fiziko-mehanicheskie pokazateli betona. / Chepurnaya S.N., Zolotov M.S., Volyuvach S.V., Zhidkova T.V. // Arhitektura, stroitelstvo, s'vremennost: shesta Mezhdunarodna nauchna konferentsiya: sbornik s dokladi. Varna, Bolgariya. – 31 maya–1 iyunya 2013. – T.II – S. 225–233.

*(Personal contribution: experimental studies on the determination of physical and mechanical parameters of concrete).*

13. Chepurnaya S.N. Vliyanie tonkodispersnogo mela na vodonepronitsaemost betona. / Chepurnaya S.N., Zhidkova T.V. // Perspective Trends in Scientific Research – 2015: Materials of International scientific and practical conference. Bratislava, Slovak Republic. – 17–22 October 2015. – V. 2. – P. 156-157.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of using highly dispersed chalk to improve water resistance).*

14. Chepurnaya S.N. Melkozernistyiy beton na osnove vyisokodispersnogo mela. / Chepurnaya S.N., Zhidkova T.V. // Economics, Science, Education: Integration and synergy: Materials of International scientific and practical conference. Bratislava, Slovak Republic. – 18–21 Januare 2016. – V. 3. – P. 122.

*(Personal contribution: research and optimization of fine-grained concrete composition with the addition of fine chalk).*

15. Chepurnaya S.N. Deformativnost betona s dobavkoy vyisokodispersnogo mela. / Chepurnaya S.N. // Materialyi II mizhnarodnoyi naukovo-praktichnoyi konferentsiyi "Aktualni problemi gumanitarnih ta prirodnichih nauk", Uzhgorod. – 8–9 kvitnya 2016. – Ch. 1. – S.113–116.

16. Chepurna S.M. Vysokodispersna kreida yak dobavka dlia betoniv / Chepurna S.M., Borziak O.S. // VI mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia: Problemy nadiinosti ta dovhovichnosti inzhenernykh sporud ta budivel na zaliznychnomu transporti. – 19-21 kvitnia 2017. – S. 78.

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of using highly dispersed chalk as additives).*

***Publications that additionally reflect the dissertation materials***

17. Chepurnaya S.N. Svoystva betonov modifitsirovannyih tonkodispersnyim melom / Chepurnaya S.N., Zhidkova T.V. // Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky. – 2016. - №14 – P. 59-62. (International Scientific Center Index Copernicus).

*(Personal contribution: conducting researches using infrared spectroscopy).*

18. Chepurnaya S.N. Analiz ispolzovaniya vyisokodispersnogo mela kak mineralnoy dobavki v sostave melkozernistyih betonov. // Chepurnaya S.N., Zhidkova T.V. – SciencRise. – 2016. – Vol. № 12/2 (29). – С. 65 – 68. (International Scientific Center Index Copernicus).

*(Personal contribution: experimental studies to determine the possibility of using highly dispersed chalk).*

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	25
<b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК РІЗНОЇ ПРИРОДИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ І БЕТОНУ</b> .....	31
1.1. Формування міцності та довговічності композиційних будівельних матеріалів на основі портландцементу.....	31
1.2. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо природи мінеральних добавок, особливості їх структури та вплив на властивості цементного каменю і бетону.....	34
1.3. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо структури і властивості карбонатних порід, що використовуються у будівництві.....	41
1.3.1. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо використання вапняків та вапняків–черепашників як заповнювачів для цементного каменю, цементного розчину і бетону.....	43
1.3.2. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо властивостей і особливості структури крейди як один з різновидів карбонатної породи.....	47
1.4. Мета і завдання досліджень. Наукова гіпотеза.....	53
<b>ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1</b> .....	55
<b>РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ, ПРИЙНЯТІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	57
2.1. Характеристика матеріалів, що використовується при проведенні досліджень.....	57
2.2. Методи випробувань та апаратура.....	62
2.2.1. Фізико-механічні дослідження.....	62
2.2.2. Методика визначення деформативності.....	64

2.3. Методика визначення корозійної стійкості.....	67
2.4. Фізико-хімічні методи дослідження.....	70
<b>РОЗДІЛ 3 РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО МЕХАНІЗМУ ВПЛИВУ ВИСОКОДИСПЕРСНОЇ КРЕЙДИ НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ І БЕТОНУ .....</b>	<b>72</b>
3.1. Механізм гідратації портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди.....	72
3.1.1. Вплив карбонату кальцію на гідратацію портландцементу.....	73
3.1.2. Вплив аморфної форми кремнезему в складі високодисперсної крейди на гідратацію портландцементу.....	82
3.1.3. Вплив суперпластифікаторів на реологічні властивості цементного тіста з добавкою високодисперсної крейди.....	83
3.2. Механізм структуроутворення цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди.....	85
3.3. Експериментальні дослідження структуроутворення цементного каменю під дією високодисперсної крейди.....	91
3.3.1. Дослідження цементного каменю за допомогою ІЧ- спектроскопії.....	92
3.3.2. Рентгенографічні дослідження цементного каменю.....	98
3.3.3. Дослідження цементного каменю за допомогою електронної мікроскопії.....	101
3.3.4. Дослідження фізико-механічних властивостей зразків цементного каменю.....	107
<b>ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3.....</b>	<b>109</b>
<b>РОЗДІЛ 4. ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	<b>112</b>
4.1. Фізико-механічні властивості бетонів.....	112

4.1.1. Щільність.....	112
4.1.2. Міцність на стиск.....	117
4.1.3. Міцність на розтяг при згині.....	121
4.1.4. Водонепроникність.....	124
4.1.5. Морозостійкість.....	129
4.2 Деформативність.....	136
4.3. Корозійна стійкість.....	142
<b>ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4.....</b>	<b>147</b>
<b>РОЗДІЛ 5 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ</b>	
<b>РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.....</b>	<b>149</b>
5.1. Технологія введення добавки високодисперсної крейду до складу бетонної суміші.....	149
5.2. Економічна оцінка технології виготовлення бетонної суміші з добавкою високодисперсної крейди.....	151
5.3. Використання результатів роботи.....	154
<b>ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5.....</b>	<b>157</b>
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>	<b>158</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>160</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>188</b>
<b>ДОДАТОК Б.....</b>	<b>195</b>
<b>ДОДАТОК В.....</b>	<b>198</b>



## ВСТУП

**Актуальність теми дослідження.** Одним із пріоритетних напрямів розвитку сучасного матеріалознавства є розроблення нових типів цементів і на їх основі бетонів, що забезпечуватимуть високі експлуатаційні та технологічні властивості конструкцій протягом тривалого періоду. Тому останнім часом велика увага приділяється виробництву нових композиційних в'язучих, які мають поліпшені фізико-механічні характеристики (міцність на стиск і вигин, водонепроникність, хімічна стійкість, морозостійкість та інші показники, що збільшують довговічність конструкцій будинків і споруд), мають низьку енергоємність і при виробництві яких вирішуються питання охорони навколишнього середовища.

Поліпшення фізико-механічних характеристик бетонів досягається за рахунок введення до складу добавок різного характеру впливу. Мінеральні добавки є невід'ємним компонентом сучасних бетонів. Їх використання дозволяє знизити кількість клінкерного цементу, підвищити щільність структури і, як наслідок, міцність, довговічність і стійкість бетонів в агресивному середовищі. Більшість існуючих технологій виробництва бетонів потребує використання дорогих сировинних матеріалів, що негативно впливає на вартість самого матеріалу та його конкурентоспроможність.

Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є розроблення високоякісних бетонів на основі місцевих мінеральних ресурсів. Використання в якості добавок місцевої мінеральної сировини забезпечує зниження собівартості матеріалу, а використання відходів виробництва допомагає вирішити питання охорони навколишнього середовища. Зменшення кількості цементу в бетонній суміші та часткова заміна його на добавки, на виробництво яких витрачається мінімум енергії, зменшує загальну енергоємність виробництва цього композиційного матеріалу.

У якості природних добавок досить часто використовують карбонатні породи, проте в Україні при виробництві цементів загальнобудівельного призначення практично використовується в якості основного компонента тільки

вапняк-черепашник, а така карбонатна порода, як крейда, взагалі не використовується. Використання крейди ускладнене її основними властивостями: підвищеною липкістю, гідрофільністю, високою питомою поверхнею. Однак досить великі запаси крейди з високим вмістом карбонату кальцію, який здатний брати участь у структуроутворенні цементного композиту і бетону, а також слабка цементация частинок з високою питомою поверхнею, створюють передумови для використання меленої крейди в якості мінеральної добавки для бетонних сумішей і бетонів.

Виходячи з вищевикладеного, робота присвячена розробленню бетонів з високими експлуатаційними властивостями з добавкою високодисперсної крейди, що дозволить розв'язати екологічні, енерго- та ресурсозберігаючі проблеми, є актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі теоретичної та будівельної механіки Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова. Робота виконана відповідно до координаційного плану Міністерства освіти і науки України «Створення нових ефективних будівельних матеріалів, виробів та конструкцій на основі речовини органічного та неорганічного походження, технологій та обладнання для її виробництва», номер державної реєстрації 0199U004285.

**Мета дослідження** – розроблення бетону підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості на основі портландцементу з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди).

Відповідно до зазначеної мети **встановлено наступні основні завдання:**

– аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо технологічних аспектів використання мінеральних добавок різної природи та їх вплив на структуру цементного каменю і бетону;

– розвиток теоретичних уявлень щодо механізму впливу високодисперсної крейди на процеси структуроутворення цементного каменю і бетону;

– експериментальні дослідження, у тому числі фізико-хімічні, з метою перевірки теоретичних уявлень щодо впливу високодисперсної крейди на структуру бетону;

– експериментальні дослідження впливу добавки високодисперсної крейди на фізико-механічні, зокрема водонепроникність і корозійну стійкість, технологічні та експлуатаційні властивості цементних композитів і бетонів;

– розроблення і впровадження складів бетону з добавкою високодисперсної крейди.

**Об’єктом дослідження** бетони підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості на основі портландцементу з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди).

**Предмет дослідження** – закономірності та процеси формування структури в цементних композитах і бетонах з добавкою високодисперсної крейди, вплив добавки на фізико-механічні властивості, у тому числі на водонепроникність і корозійну стійкість бетонів.

**Методи дослідження.** Фізико-механічні властивості досліджуваних складів – міцність на стиск, щільність, водонепроникність, морозостійкість – визначали стандартними методами на зразках-кубах  $100 \times 100 \times 100$  мм, зразках-призмах  $70 \times 70 \times 280$  мм, зразках-циліндрах  $150 \times 150$  мм. Деформативність зразків визначались методом електротензометрування.

Дослідження корозійної стійкості розроблених складів проводилось за експресною і прискореною методикою, розробленою М.І. Стрелковим [196].

Для вивчення мікро- й субмікроструктури бетонів, модифікованих високодисперсною крейдою, застосовано електронно-мікроскопічні дослідження. Склад продуктів гідратації цементу з добавкою досліджували методами рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії.

**Достовірність і обґрунтованість одержаних результатів** забезпечена використанням у теоретичних дослідженнях фундаментальних положень і закономірностей колоїдної хімії, фізико-хімічної механіки дисперсних систем, використанням в експериментах комплексу стандартних фізико-механічних,

фізико-хімічних методів досліджень, методів статистичної обробки результатів досліджень, а також збіжністю результатів теоретичних і експериментальних досліджень, експлуатаційними дослідженнями та впровадженням.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

*Встановлено вперше:*

– механізм взаємодії високодисперсної крейди з портландцементом складається з таких етапів: гідратація клінкерних мінералів і утворення гідроксиду кальцію; взаємодія гідроксиду кальцію з аморфною формою кремнезему та утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, що супроводжується вивільненням карбонатної частини крейди; взаємодія карбонату кальцію крейди з алюмінатом кальцію та утворення гідрокарбоалюмінату кальцію;

– додавання високодисперсної крейди забезпечує підвищення корозійної стійкості цементного каменю бетону в умовах впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони магнію за рахунок зниження вмісту вільного гідроксиду кальцію та зв'язування алюмінатної фази в стійкі продукти гідратації.

*Набуло подальшого розвитку:*

– теоретичні уявлення щодо процесів структуроутворення цементного каменю і бетону в присутності добавки високодисперсної крейди, згідно з якими утворені кристалогідрати гідрокарбоалюмінатів кальцію (з позитивним електроповерхневим зарядом), частинки гелю низькоосновних гідросилікатів кальцію (з негативним зарядом) і частинки кальциту крейди, що не прореагували, (з позитивним зарядом) забезпечують збільшення кількості електрогетерогенних контактів у мікроструктурі цементного каменю та більш щільну упаковку її елементів;

– методами фізико-хімічними аналізу встановлено, що введення високодисперсної крейди призводить до підвищення ступеня гідратації клінкерних мінералів, збільшення кількості низькоосновних гідросилікатів та утворення гідрокарбоалюмінату кальцію.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено та впроваджено бетони класу C28/35. За водонепроникністю W6/W8 для споруд різного призначення, до яких висуваються вимоги щодо показників водонепроникності і корозійної стійкості. Результати досліджень впроваджені при будівництві житлового будинку, що забезпечує досягнення економічного ефекту, обумовленого зниженням енергоресурсовитрат на виробництво бетонних конструкцій, збільшенням довговічності виробів і конструкцій, міжремонтних термінів експлуатації будівель і споруд. Результати досліджень використовуються в навчальному процесі під час дипломного проектування для підготовки магістрів і бакалаврів.

**Особистий внесок здобувача.** Автором особисто виконано огляд літературних джерел щодо зазначеної теми дисертаційної роботи; обґрунтовано вибір мінеральної добавки в цементні композиції та бетон; досліджено структуру крейди як мінеральної добавки; виконано комплекс лабораторних досліджень з метою перевірки нових теоретичних уявлень щодо впливу визначеної добавки на фізико-механічні властивості, зокрема водонепроникність і корозійну стійкість цементного каменю і бетону; проведено експлуатаційну перевірку результатів дослідження. Основні результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи, опубліковані в співавторстві, полягає:

- в аналізі можливості застосування високодисперсної крейди в якості мінеральної добавки [18];

- проведенні експериментальних досліджень щодо впливу високодисперсної крейди на фізико-механічні властивості цементного каменю та бетону, зокрема водонепроникності, морозостійкості та корозійної стійкості [1, 2, 4-5, 17];

- проведенні експериментальних досліджень щодо впливу високодисперсної крейди на технологічні властивості цементного каменю та бетону, зокрема жорсткість, легкоукладання, водопотреби [3];

- вивченні процесу гідrataції в присутності високодисперсної крейди в складі бетону, визначенні ступеня гідrataції клінкерних мінералів при використанні в якості добавки високодисперсної крейди [7].

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковано у 18 наукових працях, із них 7 статей у фахових виданнях, рекомендованих МОН України, у тому числі одна стаття у виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази база Index Copernicus; одна стаття в зарубіжному збірнику; 10 праць апробаційного характеру.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з вступу, 5 розділів, основних висновків, списку літератури з 258 найменувань на 28 сторінках; містить 127 сторінки основного тексту, 59 рисунків, 20 таблиць, 3 додатки.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК РІЗНОЇ ПРИРОДИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ І БЕТОНУ

#### 1.1. Формування міцності та довговічності композиційних будівельних матеріалів на основі портландцементу

Неорганічні в'язучі та композиційні матеріали на їх основі, у т.ч. бетони, є полідисперсними матеріалами. Продукти гідратації в'язучих – це водно-дисперсні системами з дисперсною фазою – частинками продуктів гідратації, дисперсійним середовищем – розчином електроліту.

У процесі формування структури цементного каменю, що твердіє, розчину і бетону значну роль відіграють електричні заряди поверхні частинок в'язучих, продуктів їх гідратації, наповнювача, зерен заповнювача [1,2,3]. Між різнойменно зарядженими частинками дисперсної фази у твердіючих неорганічних в'язучих і композиційних матеріалах на їх основі утворюються електрогетерогенні контакти ЕГК, які визначають їх міцність (колоїдно-хімічна теорія міцності та водостійкості), рис.1.1 [4].

Носіями позитивного заряду в структурі цементного каменю бетону є частинки кристалогідратів – портландиту, гідросульфоалюмінатів та гідроалюмінатів кальцію, носіями негативного поверхневого заряду є частинки гідросилікатного гелю. Між ними утворюються як ЕГК, так і електрогомогенні контакти (рис. 1.1). Взаємодія між частинками і міцність ЕГК між ними визначається як іон-іонними, так і іон-дипольними взаємодіями.

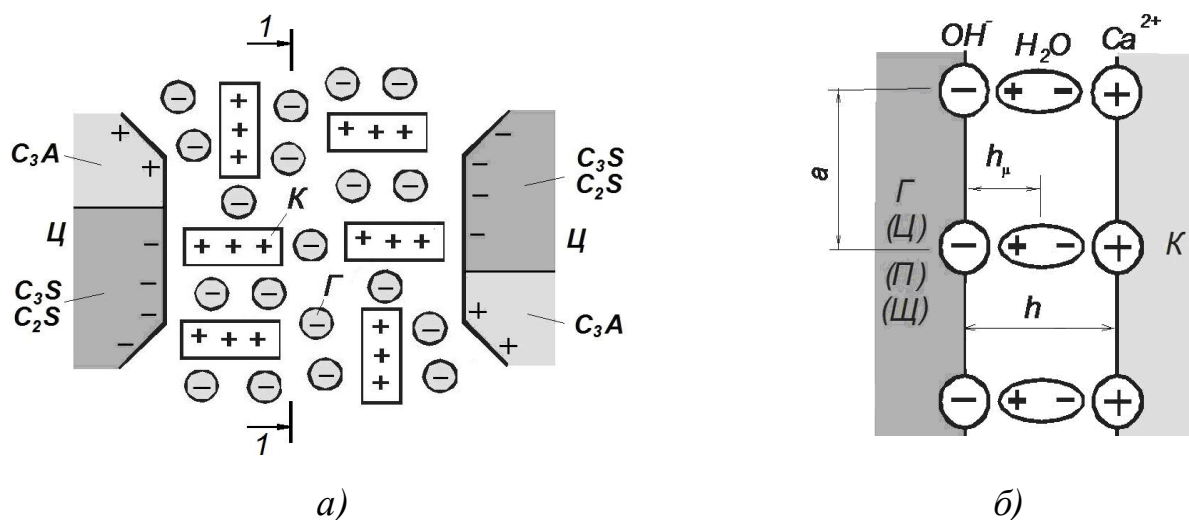


Рис. 1.1. Схема структури прошарків із продуктів гідратації між неповністю гідратованими частинками цементу (мінеральних добавок), зернами заповнювачів з електрогетерогенними контактами ЕГК між кристалогідратами і гідросилікатним гелем, неповністю гідратованими частинками цементу (мінеральних добавок), зернами заповнювачів: а – загальна структури прошарків з ЕГК; б – парні контакти між потенціалвизначальними іонами в ЕГК у разі збереження мономолекулярного шару води: Ц, П, Щ – зернини цементу, піску, щебеню, відповідно; К, Г кристалічні та гелеві, відповідно, частинки продуктів гідратації цементу [4]

Саме ЕГК здатні забезпечити просторову міцну структуру композиту. Ці контакти мають високу міцність та водостійкість, оскільки в них і молекулярна, і електростатична складова взаємодії є притягуючою, відсутні сили, що перешкоджають притяганню, крім останнього мономолекулярного шару води.

На моделі структури (рис. 1.1) ґрунтується колоїдно-хімічна теорія міцності цементного каменю і бетону [4]. Для формування міцності й водостійкості композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих необхідне створення структури з максимальною кількістю ЕГК за рахунок балансу між позитивно і негативно зарядженими поверхнями дисперсних частинок [5, 6, 7].

На рис. 1.2 наведена експериментальна залежність міцності штучного каменю силікатних і алюмінатних в'язучих від співвідношення кількості кристалогідратних і гелевих продуктів їх гідратації  $K/\Gamma$ . Як видно із рис. 1.2, ця



залежність має екстремальний характер з максимумом для силікатних в'язучих при  $K/G$  близькому до одиниці.

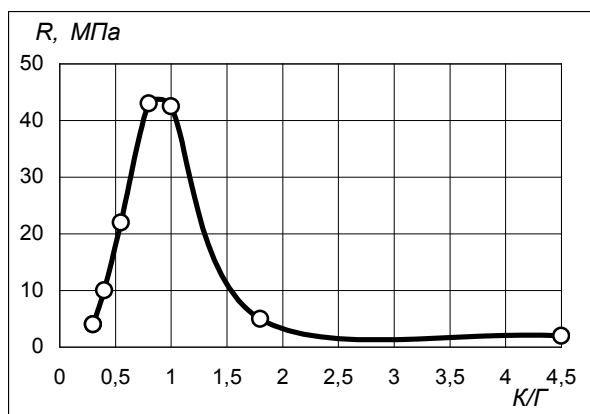


Рис. 1.2. Залежність міцності на стиск  $R$  штучного каменю силікатних в'язучих від масового відношення кількості кристалогідратів до гідросилікатного гелю  $K/G$  [8, 9]

Фізико-механічні властивості композиційних матеріалів, таких як бетон, залежать від структури. За [10] структура бетону є багаторівневою, в якій на кожному рівні виділяється матриця, що заповнює між зернові порожнечі між структуроутворюючими елементами і розсуває їх. При цьому матриця кожного рівня також є композиційним матеріалом. В кінцевому рахунку фізико-механічні властивості композиту залежать від характеру упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами кожного рівня.

Якісно і кількісно кожен рівень структури характеризується: коефіцієнтами розсунення зерен крупного та дрібного заповнювача  $\alpha$  і  $\mu$ , водо-цементним відношенням  $V/C$ , співвідношенням між кількістю гелевих та кристалічних продуктів гідратації  $G/K$ . На рис. 1.3 схематично зображено формування упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами.

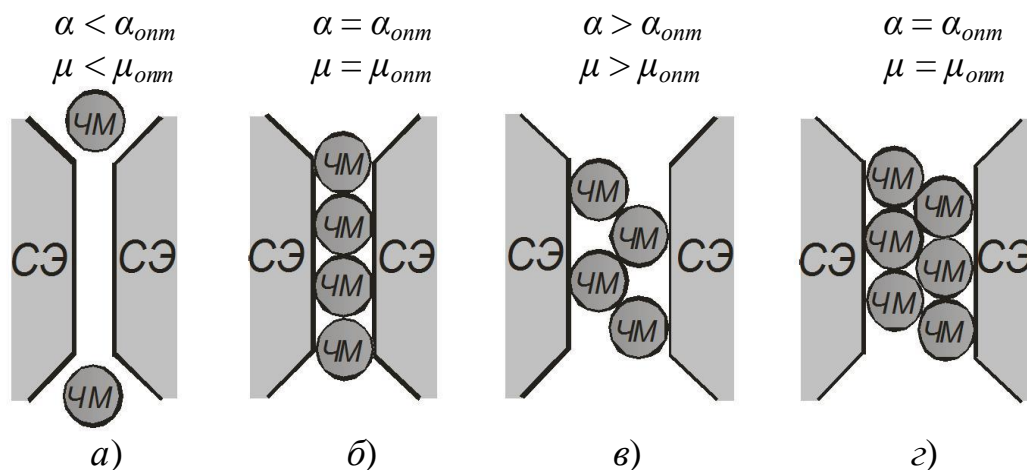


Рис. 1.3. Упаковка частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами: а, в – неоптимальна структура прошарку; б, г – оптимальна структура прошарку [10]

Коефіцієнти розсунення характеризують ступінь заповнення простору між зернами структурних елементів частинок матриці. Оптимальною є структура з найщільнішою упаковкою частинок матриці (рис. 1.3, б, г). У такому випадку досягаються найвищі показники фізико-механічних та фізичних властивостей бетону.

Наявність електрогетерогенних контактів та характер полідисперсної структури бетону визначають фізичні та фізико-механічні властивості бетону. Ці основні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'язучих речовин та композиційних матеріалів на їх основі дозволяють ефективно керувати властивостями композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих речовин.

## 1.2. Аналіз існуючих уявлень щодо природи мінеральних добавок, особливості їх структури та вплив на властивості цементного каменю і бетону

Бетон є матеріалом поліструктурної будови, який має багаторівневу структуру (мікро-, мезо- і макрорівень), при цьому матриця кожного рівня

структури також є композиційним матеріалом. Кожний рівень структури якісно і кількісно можна охарактеризувати різноманітними структурними характеристиками. Мікрорівень характеризується молекулярною взаємодією продуктів гідратації цементу з наповнювачем. Мезорівень представляє собою фізичну взаємодію частинок наповнювача як між собою, так і з частинками цементу в процесі гідратації. Макрорівень формується на рівнях «наповнене цементне тісто – заповнювач (пісок, щебінь)» та «дисперсний наповнювач – цементне тісто» [10].

На мезо- та макрорівні структурними характеристиками є коефіцієнти розсунення: крупного заповнювача розчином та дрібного заповнювача цементним тістом (каменем). При цьому на кожному структурному рівні матриця заповнює зернові порожнечі між структуроутворюючими елементами і розсуває їх, тому характер упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами визначають основні фізико-механічні властивості бетону [11–13].

Мікроструктура бетону представлена цементним каменем із зернами заповнювача. Структура мінерального остову цементного каменю є колоїдно-хімічна система, що складається з мікро- та субмікроструктурних елементів: не до кінця прореагованих цементних зерен, зв'язаних пружно-пластичним кристалогідратним каркасом, що представлений субмікроскопічними частинками портландиду, еtringиту, гідросульфоалюмінатами кальцію та мають позитивний поверховий заряд, і високодисперсним гідросилікатним гелем, що має негативний поверховий заряд, між ними утворюються як ЕГК, так і електрогенні контакти [14].

В бетонних сумішах та бетонах, крім «природних» заповнювачів, якими виступають ядра більшої частини клінкерних частинок, можуть бути введені «штучні» мінеральні добавки – тонкомелені практично нерозчинні у воді інертні добавки розміром менше ніж 150 мкм.

Вплив мінеральних добавок обумовлений тим, що вони приймають участь у процесі гідратаційного твердіння портландцементу, армують цементний камінь,

що утворюється, та викликають перерозподіл механічної напруги між частинками мінеральної добавки та цементним каменем [15].

Введення мінеральних добавок позитивно впливає на властивості бетонної суміші та бетону. На думку Бабкова В.В. [16], Зоткина А.Г. [17], Красного І.М. [18], це пов'язано або з фізичним ефектом, коли дрібніші частинки мають більш тонкий гранулометричний склад, ніж портландцемент, або з їх пуцолановою активністю при твердінні цементу. При введенні мінеральних добавок до складу бетону його міцність збільшується в 1,5...2,5 рази і більше, при незмінному або навіть збільшеному В/Ц та зменшенню щільності [18]. При цьому, чим вища питома поверхня мінеральної добавки, тим вона ефективніша і тим менше її потрібно для досягнення найбільшого ефекту підвищення міцності або зниження витрат цементу.

Проведений аналіз робіт вітчизняних та зарубіжних вчених показав, що на сьогоднішній день використовують мінеральні добавки різноманітні за структурою, якість та умовами отримання [19–38].

В якості мінеральних добавок використовують грубодисперсні матеріали, що за своїм гранулометричним складом близькі до цементу (зола – винос, доменний шлак, кварц, базальти, граніт) і високодисперсні, що мають розмір частинок значно менше зерен цементу, питома поверхня яких може досягати 20-30 м<sup>2</sup>/г (мелений вапняк, мікрокремнезем, метакаолін, крейда) [39].

Грубодисперсні добавки мають слабкі гідравлічні або пуцоланові властивості при нормальних умовах твердіння, покращують зерновий склад цементу і структуру цементного каменю. Високодисперсні добавки приймають участь у процесах гідратації і твердіння цементу, але взаємодія з продуктами гідратації відбувається досить повільно [40].

Введення в якості мінеральних добавок шлаків та золи – виносу сприяють підвищенню щільності і стійкості цементного каменю в прісних та сульфатних водах; кварц, граніти, базальти сприяють збільшенню кислотності і лугостійкості; тонкомелений вапняк та крейда сприяють зниженню водопотреби і розшаруванню

сумішей, збільшенню їх водоутримаючої здібності, пластичності та однорідності, зменшенню усадки [41–43].

Використання тонкодисперсних мінеральних добавок, особливо з щільних та міцних гірських порід дозволяє поліпшити реологічні властивості сумішей за рахунок збільшення цементно-мінеральної матриці [44].

Дисперсні мінеральні добавки можуть виконувати роль підложки, на якій відбувається зростання кристалів, що утворюють гідратні сполуки. При цьому добавки повинні бути достатньо близькі за своїм складом, за типом хімічних зв'язків, фізико-хімічними характеристиками (питома ентальпія утворень, питома ентропія та інш.) по відношенню до в'язучих речовин і продуктів гідратації [27]. Слід зазначити, що кількість мінеральних добавок, що вводяться, коливаються від частки відсотків до кількох десятків відсотків від маси в'язучої речовини [27, 45–47].

Взаємодія мінеральних добавок з мінеральними в'язучими здійснюється в зоні контакту частинок цих компонентів, при цьому частинки добавки з усіх боків щільно оточені частинками в'язучого, що гідратує. Менша кількість добавки веде до зниження ефективності її дії. При збільшенні кількості добавки можливі прямі контакти між частинками мінеральної добавки, що знижує ефективність її впливу [27].

Крім зниження матеріаломісткості мінеральні добавки спільно з цементом беруть участь у формуванні цементного каменю. Зерна наповнювача створюють додаткову поверхню, на якій можуть розташовуватися гідратні новоутворення, що сприяють збільшенню кількості кристалів гідратних сполук та їх ущільненню, а також входять до складу новоутворень [48-50].

Вплив мінеральної добавки на структуру цементного каменю відбувається за рахунок скорочення індукційного періоду формування такої структури, адсорбції продуктів гідролізу та збільшення часу досягнення пересичення рідких фаз [13, 51-55].

Рівень структурованості можна регулювати ступенем наповненості, розміром частинок та станом їх поверхні, а також їх хімічною активністю [20]. При цьому

для мінеральних добавок з низкою хімічною активністю важливу роль відіграє поверхнева енергія частинок, що обумовлена їх високою дисперсністю. Вплив цього фактору на цементуючу здатність мінеральної добавки зростає зі збільшенням її питомої поверхні. При введенні оптимальної кількості мінеральної добавки максимальна міцність цементного каменю повинна відповідати мінімальним витратам в'язучого [9, 17, 18].

Однак при введенні мінеральної добавки будь-якого складу в кількості вище оптимального збільшується частка кристалічних гідратів, зростає внутрішня напруга, збільшується макропористість, порушується однорідність структури [13-15, 51-53, 56-58, 65-72].

На думку деяких закордонних вчених [59-62] значно вищий ущільнюючий ефект в структурі бетону можна досягнути за рахунок використання ультрадисперсної мінеральної добавки, що заповнює пори в структурі цементного каменю у процесі твердіння і сприяє підвищенню міцності, непроникності та довговічності.

Ультрадисперсні мінеральні добавки, на думку авторів [52, 53, 63, 64], сприяють інтенсивності процесу гідратації, зміні характеру мікропористості цементного каменю у бік створення дрібних та замкнутих пор, що веде до підвищення міцності. Частинки мінерального пилу стають центрами кристалізації і впливають на кристалізаційну структуру гідратованих цементів.

Явище, яке пов'язане зі збільшенням ширини зон кристалізації новоутворень в бік ділянок розподілу наповнювача, як при гідратації окремих клінкерних мінералів, так і цементів, можна пояснити прояв далекодії поверхневих сил. Інтенсивність цього явища прямо пропорційна дисперсності мінеральної добавки, що безпосередньо впливає на процеси адсорбції продуктів гідролізу поверхнею наповнювача, при цьому мінеральна добавка заповнює пори у структурі цементного каменя, що твердіє, і сприяє підвищенню міцності.

Ведення мінеральної добавки до складу композиційних цементних матеріалів сприяє зміцненню структури бетонів і призводить до змінення порової структури матеріалів, підвищенню їх найважливіших властивостей – міцності,

морозостійкості. Зменшення пористості і проникності за рахунок обмеження (кольматації) капілярної складової, дозволяє мінеральним добавкам укріплювати контактну зону «цементний камінь – заповнювач», при цьому збільшується динаміка наростання міцності, знижується усадка і схильність до пересушування верхніх шарів. Утворення достатньо міцної адгезії в системі «цемент – наповнювач» можливе лише у тому випадку, якщо поверхнева енергія наповнювача значно вища, ніж цементу.

Механізм підвищення міцності – «ефект мікронаповнювача», на думку авторів [18, 73], обумовлений не тільки гідравлічною активністю, але утворенням найбільш дрібними зернами (колоїдних розмірів) центрів кристалізації у контактній зоні цементу, що додатково веде до підвищення міцності цементного каменю та бетону. Частинки мінеральної добавки активізують процеси гідратації в'язучих, що збільшує обсяг і ступінь кристалічності гідратів, що утворюються [69].

Збільшення міцності цементного каменю і бетону при введенні мінеральної добавки при незмінному або збільшеному В/Ц, на думку [18], досягається тим, що дрібні частинки мінеральної добавки, що близькі за розміром до колоїдних, розташовується між зернами цементу або поблизу них і утворюють нові центри кристалізації, що прискорює цей процес.

Найбільш міцні конденсаційно-кристалічні структури формуються тоді, коли цементні новоутворення локалізуються на реакційних поверхнях частинок мінеральної добавки і утворюють структурно-подібні гідросилікати в зоні контактів [4, 74].

Для спрямованої організації структури системи на різних рівнях неоднорідностей можна вважати сприятливе відношення діаметрів мінеральної добавки і в'язучої речовини  $d_n/d_b < 1$ , коли частинки мінеральної добавки служитимуть підкладкою, на яку будуть дифундувати продукти новоутворень. При цьому дифузія можлива як через дисперсне середовище, так і через поверхню сольватних оболонок. Відтік речовин у зону контакту перешкоджає ранньому

перекриттю поверхні зерен в'язучого зародками, які викликають поглиблення процесів гідратації [75, 76].

Мінеральні добавки мають приховану як гідравлічну, так і пуцоланову активність, яка полягає у модифікуванні гідросилікатів кальцію групи C-S-H, що утворилися при гідратації клінкерних мінералів. У той же час деякі мінеральні добавки (зола – винос, доменний шлак, природні пуцолани) сповільнюють гідратацію цементів при ранньому терміні твердіння [77]. Мінеральні добавки активізують процеси гідратації в'язучого, сприяють збільшенню об'єму і ступеня кристалічності гідратів, що утворюються, серед яких збільшується частка більш міцних та стійких низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (I) в співвідношенні  $C/S \leq 1,0$  замість первинних кристалогідратів типу портландиту і високоосновних гідросилікатів кальцію, що сприяє ущільненню структури на контакт з мінеральною добавкою із значним збільшенням мікротвердості гідратних зростків [69, 73].

При використанні високодисперсних добавок відбувається збільшення кількості коагуляційних контактів між частинками мінеральної добавки і цементним гелем, що переростає в процесі твердіння цементу в кристалічний каркас і забезпечує підвищення міцності бетону та утворення дрібнокристалічної структури цементного каменю [78-80]. Крім того, в'язуче, що містить мінеральну добавку, має найкращу адгезійну здібність по відношенню до заповнювача завдяки зниженню товщини плівок цементного гелю і зменшенню усадочних контактних напружень.

Введення мінеральної добавки до складу бетонної суміші, як самостійних структурних елементів, створюють додаткові поверхневі структури, на яких проявляються об'ємні деформаційні процеси, що пов'язані з фізико-хімічними процесами твердіння в'язучого. Повнота і ступінь взаємодії цементу та мінеральної добавки визначається співвідношенням розміром взаємодіючих частинок. При цьому міцність частинок добавки мало впливає на характеристики бетону [75].



Важливу роль, на думку авторів [81], відіграє ступінь наповнення в'язучого. При оптимальному значенні цього показника питома поверхня новоутворювань збільшується 1,5–3 рази, що веде до утворення цементного каменя з дрібнозернистою структурою і забезпечує збільшення його міцності.

### 1.3. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо структури і властивостей карбонатних порід, що використовуються у будівництві

До карбонатних порід відносяться породи, що складаються з кальциту і доломіту, зазвичай з тими або іншими домішками глиняних або піщаних часток, що нерозчинні у соляній кислоті. Такі домішки утворюють піщану, алевритову і глинисту частини низки змішаних порід [82].

Широке використання у будівництві знайшли такі карбонатні породи, як вапняк та вапняк-черепашник. Вапняк переважно складається з карбонату кальцію, що представлений кальцитом та арагонітом [83].

Кальцит і арагоніт мають однакову хімічну будову, але різну будову кристалічної решітки, що сильно впливає на їх властивості. У кальциті групи  $\text{CO}_3^{2-}$  розташовані таким чином, що кожен атом кисню пов'язаний з двома атомами кальцію. Ці групи розташовуються якраз по середині між вище- та нижчележачими трійками атомів кальцію (рис. 1.4, а) [84].

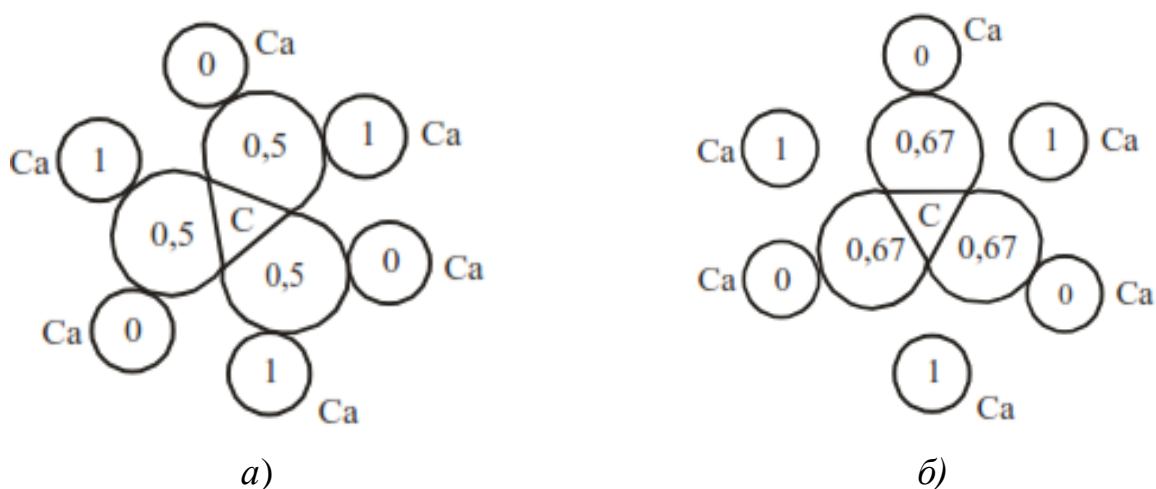


Рис. 1.4. Структура кальциту (а) та арагоніту (б). Верхній шар атоми кальцію позначені індексом 1, нижній – 0 [84]

В арагоніті кожен атом кисню пов'язаний з трьома атомами кальцію. Групи  $\text{CO}_3^{2-}$  зв'язані одна з одною центрами інверсії та по чергово наближені як до вищележачих, так і до нижчележачих атомів кальцію (рис. 1.4, б). Але відрізняються між собою ці мінерали за розподілом зв'язків Ca-O. Більша твердість і щільність арагоніту забезпечується гексагональною упаковкою атомів, але розташування групи  $\text{CO}_3^{2-}$  відносно атомів кальцію робить його менш стійким до хімічного і термічного впливу, ніж кальциту [84], також від кальциту арагоніт відрізняється відсутністю спайності і формою кристалів [82].

Кальцит кристалізується в гексагональній системі, щільність його 2600 – 2800  $\text{кг/м}^3$ . Арагоніт кристалізується в ромбічній системі, щільність його 1900 – 3000  $\text{кг/м}^3$  [81]. Крім карбонату кальцію, до складу вапняків входять домішки глинистих речовин, доломіту, кварцу, окисів заліза та інших речовин. Навіть у відносно чистих вапняках міститься від 2-3 % сумішей.

Згідно з класифікацією Кузнецової Т.В. [83] всі вапняки за літологічною будовою поділяються на кристалічні, органогені, уламкові та змішані.

Кристалічні вапняки складаються з кристалів кальциту, що мають різні розміри; органогені складені з кальциту та арагоніту та цементуючої їх маси – мікрокристалічного кальциту. Уламкові вапняки представляють собою уламки вапняків, що раніше сформувалися, та кальцитового цементу. Вапняки зі змішаною структурою є перехідним різновидом між трьома типами.

Літологічним різновидом вапняків є природна крейда, що має пухку слабозцементовану тонкозернисту структуру, яка складається з тонкого органогенного і пелітоморфного кальциту [83].

Залежно від різного мінералогічного складу, текстури, структури та міцності цементації, що складають частинки карбонатної породи, Маїлян Р.Л. [85] зумовлював велику різноманітність фізико-механічних властивостей вапняків.

Пористість кристалічних вапняків може дорівнювати десятій частини відсотку, у пористих вапняків – 10-30 %, а у вапняків – черепашників – 50-60 %.

Межа міцності при стиску кристалічних та щільних вапняків дорівнює 20-120 МПа при об'ємній масі 2400 – 2500 кг/м<sup>3</sup>, при цьому такі вапняки мають високу морозостійкість.

У вапняків – черепашників при об'ємній масі 2400 – 2500 кг/м<sup>3</sup> межа міцності при стиску становить 0,5-10 МПа, а морозостійкість нижче, ніж у щільних вапняків. Вологість щільних карбонатних порід становить 2-5 %, а у крейди, наприклад, може бути до 35-38 % [45].

### **1.3.1. Аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо використання вапняків та вапняків–черепашників як заповнювачів та наповнювачів для цементного каменю і бетону**

Вивчення впливу вапняків на властивості бетонів займалися багато вчених не тільки на Україні, а й за кордоном [64, 85 - 150].

Вплив вапняку на властивості цементних розчинів та бетонів є частково фізичним, а частково хімічним, в його присутності прискорюється гідратація алітової та алюмінатної фази з утворенням гідрокарбонату кальцію. При взаємодії вапняку як з алітом, так і з цементом утворюється карбонат кальцію, який за своєю будовою нагадує природний мінерал дефернит. Тонкодисперсний вапняк заповнює порожнечу між грубими зернами цементу, покращує взаємодію між ними та водою і сприяє формуванню більш щільного цементного каменю [40, 60, 151].

При введенні до складу  $C_3S$  20-50 % вапняку міцність зразків збільшуються, причому найбільші показники міцності досягається при 30 % добавки вапняку. Додавання до складу  $\beta-C_2S$  20-30 % вапняку міцність зразків не змінювалася, а при введенні у суміш  $\beta-C_2S-SiO_2$  15 % вапняку міцність зразків зменшувалася [152].

Згідно з дослідження Любимової Т.Ю. та Пінуса Е.Р. [105, 111], міцність зчеплення цементного каменю з вапняковим заповнювачем в 4-5 разів більше, ніж при використанні гранітного заповнювача. Це можна пояснити не тільки більшою шорсткістю поверхні, але й адгезійними контактами між цементним гелем та

вапняком. При цьому між гідроксидом кальцію цементного каменю та вапняком присутні поверхневі реакції, що зміцнюють зв'язок між складовими бетону. В результаті хімічної взаємодії виникають міцні та нерозчинні сполуки, що визначають властивостей таких бетонів.

Бетони на заповнювачах з вапняку характеризуються підвищеною міцністю, перш за все, на розрив, водонепроникністю, морозо- та сульфатостійкістю. Близькі показники деформативності цементного каменю та вапняку перетворює бетон у однорідний за структурою матеріал, який відрізняється відсутністю зон концентрації наруги [23, 25, 86, 88, 113, 118, 120, 122, 153].

Використання вапняків в якості заповнювача сприяють зменшенню водопотреби, розшаруванню, водовідділенню бетонних сумішей, підвищенню їх водоутримаючої спроможності, пластичності, щільності і однорідності, знижує усадку, а також покращує атмосферостійкість, водо- і кислотійкість [154, 173].

Згідно з дослідження [41, 155] тонкодисперсний вапняк має значну питому поверхню, в системі з низьким ступенем наповнення в кількості 5 – 10 % виконує роль пластифікатора, знижую водопотребу в'язучого на 10 – 15 %; при більш високому ступені наповнення водопотреба збільшується, але не на багато, а показники міцності в'язучого з вапняком вище, ніж у базового цементу на 5 – 26 % залежно від кількості добавки.

Суттєвий ефект в підвищенні міцності бетону досягаєть у випадку, коли вапняк розмелюють разом з клінкером портландцементу – його питома поверхня порівняно з клінкером становить вище, що в подальшому забезпечує підвищення щільності і непроникненості бетону [156, 157].

Питома поверхня вапняку впливає на міцність цементного каменю при стиску. Оптимальним вважається карбонатний наповнювач (вапняк), який представлений сумішшю великих та дрібних зерен, що узяті приблизно в однаковій кількості. Збільшення розміру зерна веде до зменшення міцності цементного каменю в усіх термінах випробувань. За рахунок введення вапняку до складу бетону зменшується час розпливу, створюються умови для

самовирівнювання суміші при зниженні в'язкості та підвищенні міцності бетону [97, 143].

Високовольтна електрична поляризаційна активація вапняку в полі коронованого розряду відображається як на показниках легкоукладаємості сумішей, так і фізико-механічних характеристик каменю, що затвердів, зокрема, середній щільності і міцності на стиск. Межа міцності на стиск зразків цементного каменю з вапняком (20 % від маси цементу) у віці 28 діб нормального твердіння підвищують аналогічні показники, ніж у зразків контрольного складу на 25 – 30 % [95, 96].

Підвищення міцності на стиск цементного каменю з вапняком обумовлено його здатністю зчіплюватися з продуктами гідратації цементу. Ця здатність відбувається, якщо вапняк має достатню дисперсність не менше, ніж  $7000 \text{ см}^3/\text{г}$  [88, 99, 108]. Більш дрібні частинки вапнякового наповнювача розташовуються у просторі між зернами цементу і, виконуючи роль мастила, знижують максимальне напруження зсуву. Проте у сумішах з низьким водоцементним відношенням спостерігається дуже швидка втрата рухомості сумішей внаслідок їх швидкого схоплювання [158, 159].

На думку закордонних вчених [160-163], карбонат кальцію, що входить до складу вапняків, бере участь в процесі гідратації цементного каменю і бетону та уповільнює схоплювання цементного тіста.

При подрібненні вапняку та вапняка–черепашника отримують щебінь і пісок, який позитивно впливає на властивості бетонів [65, 87, 91, 94, 102, 103, 135, 142, 164 - 167]. Бетонна суміш, де в якості крупного заповнювача використовують щебінь з вапняку, характеризується збільшенням рухомості суміші та її жігтездатність, що збільшує гомогенність суміші та знижує дефектність структури бетону; знижується загальна і капілярна пористість та збільшується міцність на стиск [131].

Використання щебеню з вапняку веде до підвищення міцності бетону, це можна пояснити тим, що на стадії твердіння поверхня зерен вапняку виступає підкладкою, що поліпшує зародження кристалічних частинок. При цьому

спостерігається поява епітаксіальних зростків і неодноманітного орієнтування кристалів, що утворилися [94, 112, 135, 142, 168]. Збільшення міцності зчеплення пояснюється не тільки великою шорховатістю поверхні, але й адгезійними контактами між цементним гелем і вапняком [12, 29, 32].

Щебінь і пісок, що виготовлений з вапняку, входять в активну фізико-хімічну взаємодію з клінкерним цементом і створюють в бетоні ефект «самовакумування» і відрізняються розвинутою поверхнею та високою адгезією по відношенню до цементного каменя [85].

Використання піску з вапняку замість кварцового дозволяє знизити витрати цементу на 2 – 3 % та обумовлює підвищення міцність на вигин та розтягнення [142]. Наявність карбонатного пилу у пісках з вапняку, на думку більшості вчених [26, 63, 65, 91, 164], позитивно впливають на властивості бетону.

Пилоподібні фракції створюють ефект пластифікації, і в період формування коагуляційної структури в'язучої системи, присутність дрібних частинок вапняку сприяє підвищенню кількості коагуляційних контактів, що усуває шкідливий вплив водовідділення та перешкоджає утворенню седиментаційних процесів. Усунення седиментації під зернами крупного заповнювача й арматурою сприяє підвищенню контактної зони [43, 50, 78, 122, 124].

Оптимальна кількість пилоподібної фракції вапняку у складі бетону, коли строюються передумови економії цементу, становить 10-30 % [63, 65, 75, 99, 110, 111, 169, 170].

Позитивний вплив пилоподібної фракції вапняку (менш ніж 0,14 мм) на структуру бетону можна пояснити тим, що вапняк виконує роль мінеральної добавки в цементній композиції, бо не тільки має з ним хімічну спорідненість, а й розмір частинок вапняку близький до розміру частинок цементу, що веде до поліпшення легкоукладеності, водонепроникності і морозостійкості бетону [85, 106]. Підвищення щільності цементного каменя обумовлений зменшенням сумарної пористості, змінення характеру пор в бік утворення більш дрібних і замкнутих [26, 63, 87, 170, 171].

Згідно з дослідженнями [29, 154, 171, 172], карбонатний портландцемент, що отриманий шляхом спільного помелу цементного клінкеру і вапняку в кількості 25 – 30 %, відрізняється високою стійкістю в агресивному середовищі, незважаючи на більш низьку, ніж у портландцементу міцність, а також зниженим тепловідділенням при гідратації.

Встановлено [14, 21, 73, 88, 92, 93, 173], що вапняк як мінеральна добавка, що знаходиться у дрібнодисперсному стані, у водному середовищі проявляє хімічну активність по відношенню до окремих елементів портландцементного клінкеру і вступає в хімічну взаємодію з його мінералами, і як результат у зонах контакту створюються міцні сполуки.

В деяких розвинутих країнах – Данії, Норвегії, Канаді, США, Франції накопичений достатній досвід використання цементів з вапняком. Наприклад, у Франції більше ніж 30 % обсягу виробництва цементу припадає на частку цементу, що містить мелений вапняк у кількості від 5-25 % [174], у Німеччині і Данії дозування вапняку не перевищує 5 % [174, 175]. У Бразилії при виробництві цементів кількість меленого вапняку становить до 50 % [176].

Згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-46-96 на Україні використовується цемент, що містить від 6 до 20 % мас. вапняку.

### **1.3.2. Особливості структури крейди як різновиду карбонатних порід**

Крейда – мінеральна осадова порода, біогенного походження [82] є літологічним різновидом вапняків і складається з м'якої пухкої слабозцементованої, дрібнозернистої маси, що представлена тонким (2 – 5, рідше 10 мкм), органогенним і пелітоморфним кальцитом, кальцитовими уламками, а також залишками кокколітів (2-5 мкм) (рис. 1.5, а).

На фоні основної маси (близько 80 %), що представлена коколитами та їх частинами (порошковий кальцит), на знімках розрізняють фрагменти мушлів форамініфер, що перевищують розміри кокколітів в десятки і сотні разів (рис. 1.5, б) [177, 178].

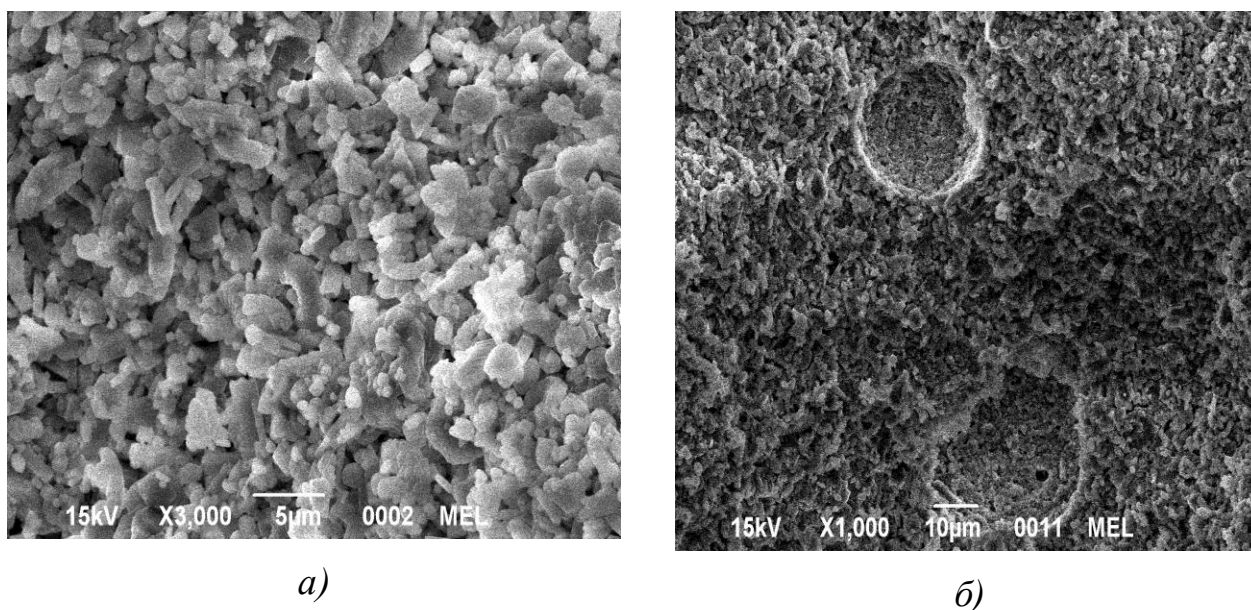


Рис. 1.5. Електронмікроскопічний знімок поверхні сколу природної крейди Слов'янського родовища: а – збільшення  $\times 3000$ , кокколіти; б – збільшення  $\times 1000$ , мушля форамініфер

Крім того, в структурі крейди присутні: невелика кількість  $\beta$ -кварцу, халцедону, глинистих домішок, що представлені доломітом  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезитом  $\text{MgCO}_3$ , сидеритом  $\text{FeCO}_3$  [83; 177, 179 - 184].

Крейда – це речовина зі змішаними структурними зв'язками, і цементация породи обумовлена як конденсаційними, так і кристалізаційними зв'язками між частинками [185].

Властивості крейди визначаються походженням, структурою, особливістю текстури і міцністю цементации зерен. Крейда відрізняється значною мінливістю механічних властивостей при зміні вологості і порушенні структури. Глиняні домішки, що входять до складу крейди, сприяють збільшенню гідрофільності, щільності і міцності крейди, але при зволоженні наявність цих домішок сприяє більш значному зниженню міцності [177, 184, 185].

За структурними ознаками крейда з високою місткістю кальциту має органогену мікроструктуру, але найчастіше зустрічається так звана порошково-кокколітова або приховано-кристалічна структура, що характеризується тонкістю зерен, що складають крейду, і дуже слабкою цементацией цих зерен [180, 186].



Карбонатна частина крейди, за даними Бушинського Г.І. [178], складається з трьох груп основних компонентів:

1. Органічні залишки мікроорганізмів рослинного і тваринного походження, що мають різну плоску форму і розміри в межах 2-5 мкм і мають вигляд плоских пластинок, блюдці, випуклих дисків, що іноді попарно з'єднані перемичкою (стефаноліти) (рис. 1.6)

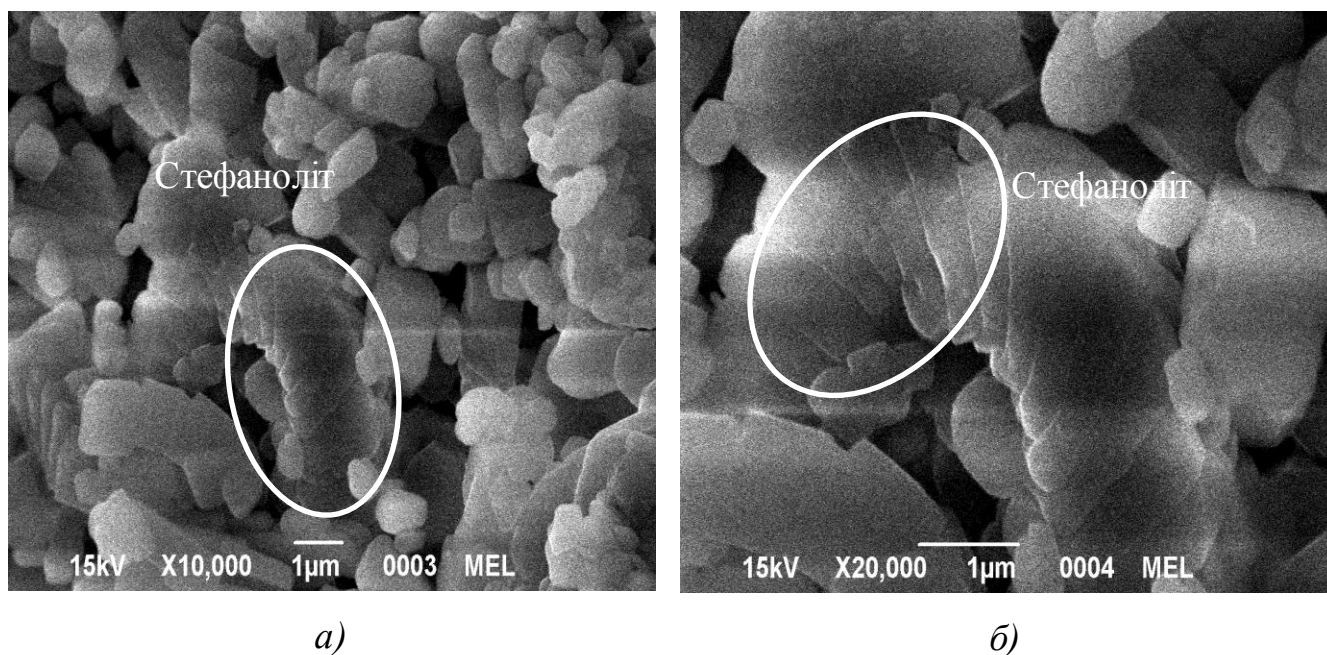


Рис. 1.6. Електронікроскопічний знімок поверхні сколу природної крейди Слов'янського родовища: а – збільшення  $\times 10000$ , стефаноліт; б - збільшення  $\times 20000$ , стефаноліт

Стефаноліти - це кокколіти, які мають вигляд невисокого вінця, днище якого перегороджене радіальними балочками, що сходяться до центру [184].

2. Порошковий кальцит – це кристали і агрегати з розміром частинок 0,5 – 2 мкм невизначеної форми, причому одні з них є монокристалами, інші – зростками. У чистій крейді зазвичай місткість порошкового кальциту становить близько 60 % (рис. 1.7.).

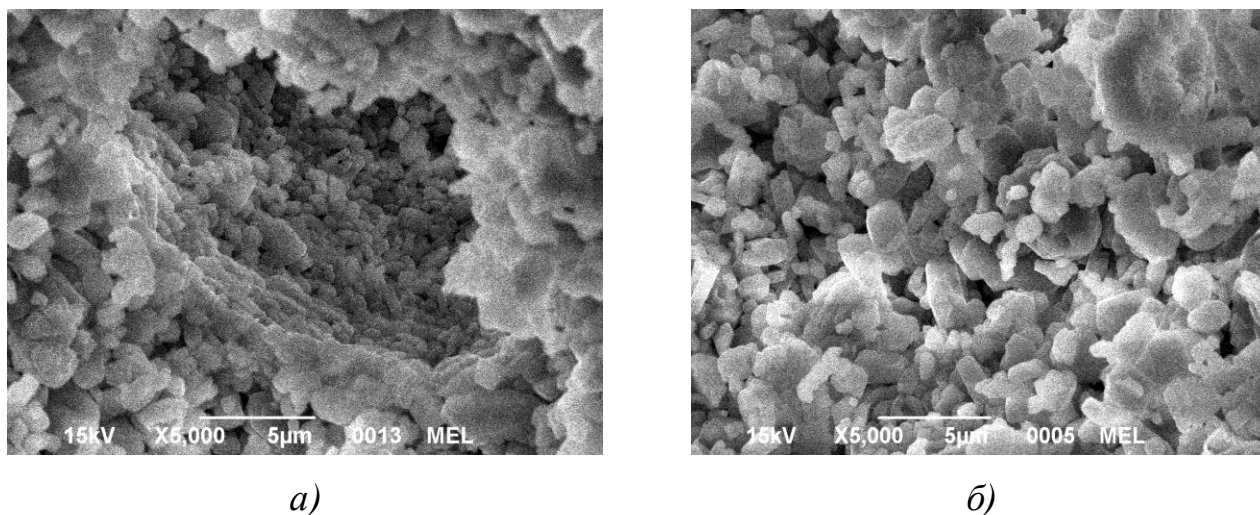


Рис. 1.7. Електрономікроскопічний знімок поверхні сколу природної крейди Слов'янського родовища: а, б – збільшення  $\times 5000$

3. Кристали кальциту, що мають чітко виражені грані з розмірами 5-10 мкм. Зерен кальциту в структурі крейди знаходиться незначна кількість (рис. 1.8.).

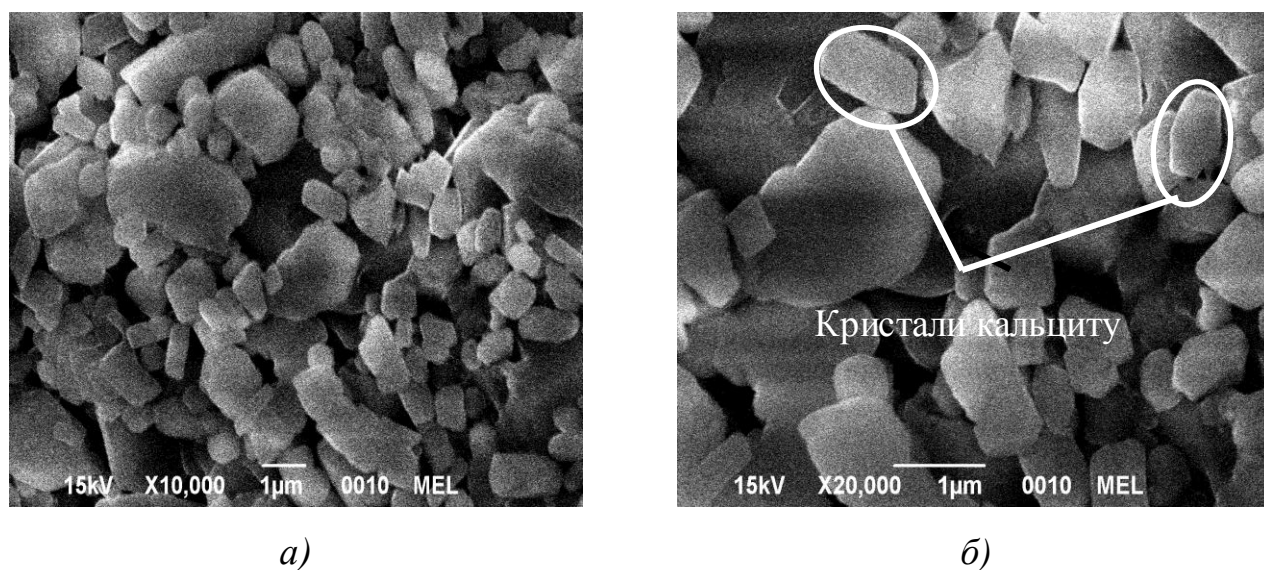


Рис. 1.8. Електрономікроскопічний знімок поверхні сколу природної крейди Слов'янського родовища: а – збільшення  $\times 10000$ , кристали кальциту; б – збільшення  $\times 20000$ , кристали кальциту

Мікроструктура крейди є дрібнозерниста, основним компонентом, на думку Кописова Ю.Г. [187], є зерниста маса, що має розміри частинок 0,01 мм. За

даними [184] основна частина крейди (95-98 %) представлена частинками від 0,05 до 0,005 мм і має дрібнозернисту складову.

Крейда має низьку розчинність, не утворює кристалогідратів і не взаємодіє з водою, але при диспергації легко розмучується. При цьому крейда містить катіони, що входять до складу більшості клінкерних мінералів [188].

За характеристиками міцності крейдові породи поступаються щільним і міцним вапнякам. При цьому природна вологість крейди становить 34-38 %. Міцність при водонасиченні різко знижується, а при вологості 25 – 30 % міцність на стиск зменшується у 2-3 рази, що обумовлює появу пластичних властивостей. Тимчасовий опір стиску у повітряно-сухому стані змінюється від 1000 до 4500 Кн/м<sup>2</sup>. Природна крейда не є морозостійкою, після 3-20 циклів заморожування і відтаювання вона розпадається на окремі агрегати діаметром 1-3 мм [184, 185, 189].

Поверхня крейди у водних дисперсіях має надлишковий від'ємний заряд, про що свідчить невелике від'ємне значення  $\zeta$ -потенціалу, при цьому еквіпотенціальна крапка крейди відповідає рН від 5 до 7 [188]. Пояснюється це тим, що поверхня крейди, за даними [184], вкрита аморфною формою кремнезему, тому механізм взаємодії крейди з клінкерними мінералами та продуктами їх гідратації суттєво відрізняється від відомих механізмів взаємодії інших карбонатних порід.

Крейда гідрофільна, але гігроскопічність її дуже мала в наслідок невеликою дисперсності та малого розміру активної поверхні. При введенні у суміш частинок гідрофобної крейди, що розташовується у порах, створюються гідрофобні ділянки, що перешкоджають просуванню води у глиб сумішей. Гідрофобна крейда не тільки сприяє ущільненню і пластифікації суміші, але й впливає на формування фазового складу гідросилікатів кальцію. При цьому основними продуктами гідратації є низькоосновні гідросилікати типу CSH(I) і гідрокарбосилікати кальцію, що веде до підвищення міцності і морозостійкості таких сполук [180]. В присутності кальциту може також змінюватися і характер кристалізації гідросилікатів кальцію, а саме: замість великих волокнистих

кристалів утворюються дрібні з більш розвинутою поверхнею, що також веде до зменшення характеристик міцності.

Просоченням крейди олією сприяє її зміцненню у 1,5 – 2 рази. Подібний ефект пов'язаний з абсорбцією крейдою поверхнево-активних гідрофобізуючих сполук з неполярного вуглецевого середовища [184].

Використання крейди в якості добавки були розглянуті ще в минулому столітті Будніковим П.П. [190], Стрелковим М.І. [227]. Введення крейди до складу цементу передбачалося в кількості 30 % після сушіння (при температурі 120<sup>0</sup>С) і подрібнення. На думку авторів, крейда виконує в бетоні функцію «ущільнювача і адсорбенту».

В літературних джерелах зустрічаються деякі протиріччя. Так, за даними [47, 107] крейда може виконувати роль пластифікуючої добавки в цементній системі, при цьому водопотреба в'язучого знижується. Введення 5 % крейди знижує нормальну густину тіста на 12 %, а при збільшенні крейди у складі в'язучого до 30 % значного зростання водопотреби не відбувається. При цьому в [41] стверджується, що домішки крейди, що мають набагато вище, ніж у вапняка, значення питомої поверхні, підвищує водопотребу цементного тіста досить суттєво, при цьому характеристики міцності в'язучого, до складу якого входить мелена крейда вище, ніж у базової цементної композиції на 15-30 %.

Використовувати крейду в якості заповнювачів почали ще в минулому столітті. Так фірма «La Pier Liquide» (Франція) на початку 70-х років минулого століття почала випуск «рідкого каменю» - суміш меленої висушеної до нульової волості крейди і портландцементу у співвідношенні ПЦ – 15 – 20 %; крейда – 80-85 % [191].

В Україні на початку 80-их років минулого століття на Амросієвському цементному заводі була випущена партія цементу, до складу якого вводили 10 % крейди, склад якого був розроблений колективом під керівництвом М.І. Стрілкова [192, 193]. Добавка крейди, що вводилася до складу цементу під час молоття, що підвищує міцність бетону і веде до економії цементу та електроенергії.

У Польщі організоване виробництво вискоєфективної добавки на основі подрібненої крейди – «BETOCARB – MP» [35]. Ця добавка виготовляється з крейди після сушіння у сушарці і наступній сепарації, що забезпечує необхідний зерновий склад.

Добавку, що одержали, вводили до складу бетону, який використовувався для створення тротуарної плитки. Така плитка показала високі експлуатаційні властивості, а саме: міцність на стиск становить 87,3 МПа; водопоглинання – 3,7 %; стираність – 2,8 %. При випробуванні на морозостійкість у 3 % NaCl після 30 циклів заморожування і відтаювання не виявлено втрат маси зразків, а зниження міцності становить 3,1 %.

Родовища крейди досить поширені на території України. Краще всього верхнекрейдові відкладення розвинені в межах Дніпровсько-Донецької западини, де товщина крейди становить понад 200 м, потужність крейдових відкладень на північному сході становить 40 -50 м і досягає 550 м в межах міста Харкова [82, 185, 186, 189]. Найбільші місця розташування родовищ крейди на території України відкриті поблизу м. Слов'янськ Донецької області, Лисичанськ Луганської області і Чернігова. За даними [178, 182] відомо, що крейда родовищ Харківської області характеризується найбільшим вмістом карбонату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### **1.4 Мета і завдання досліджень. Наукова гіпотеза**

При досить широкому висвітленні питання використання карбонатних добавок до бетонів на сьогодні не достатньо досліджений механізм впливу такої карбонатної породи як крейда на процеси структуроутворення цементного каменю і бетону. При дослідженні цього механізму необхідно розглядати дійсну структуру крейди, враховувати наявність аморфної форми кремнезему на поверхні органогенних частинок.

Враховуючи вищевикладене сформульовано **наукову гіпотезу**: підвищення водонепроникності та корозійної стійкості бетону можливе за рахунок введення

високодисперсних добавок, що сприяє утворенню щільно упакованої просторової системи з ефективним співвідношенням часток різної крупності; введення до складу бетону карбонатних домішок призводить до утворення стійких гідратних новоутворень – гідрокарбоалюмінатів кальцію; взаємодія аморфної форми кремнезему на поверхні карбонатних часток крейди з гідроксидом кальцію призводить до утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, це підвищує стійкість бетону до впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони магнію.

На підставі аналізу науково-технічної літератури сформульовано:

**Мета дослідження** – розробка бетону підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості на основі портландцементу з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди).

**Задачі дослідження:**

– аналіз існуючих теоретичних уявлень щодо технологічних аспектів використання мінеральних добавок різної природи та їх вплив на структуру цементного каменю і бетону;

– розвиток теоретичних уявлень щодо механізму впливу високодисперсної крейди на процеси структуроутворення цементного каменю і бетону;

– виконання лабораторних досліджень, у тому числі фізико-хімічних, з метою перевірки теоретичних уявлень щодо впливу високодисперсної крейди на різні рівні структури бетону;

– експериментальні дослідження впливу добавки високодисперсної крейди на фізико-механічні, зокрема водонепроникність та корозійну стійкість, технологічні та експлуатаційні властивості цементних композитів та бетонів;

– розробка і впровадження складів бетону з добавкою високодисперсної крейди.

## Висновки за розділом 1

1. Проаналізовано сучасні уявлення щодо формування міцності та довговічності композиційних матеріалів на основі портландцементу. Структура і міцність таких композиційних матеріалів, як бетон залежить від електроповерхневих властивостей всіх компонентів, а також від структурних характеристик, що характеризують кожен рівень структури композиту.

2. Виконано аналіз існуючих даних щодо природи і структури мінеральних добавок. Мінеральні добавки спільно з цементом беруть участь у формуванні мікроструктури матричної основи, сприяють більш повній гідратації зерен цементу, локалізують внутрішні дефекти – мікротріщини, мікропори і капілярні пори, що веде до утворення щільної мікрокристалічної структури бетону та підвищенню його міцності. При цьому оптимальна кількість мінеральної добавки в складі цементного каменю і бетону не залежить від материнської породи.

3. Встановлено, що карбонатні породи, такі як вапняк і вапняк-черепашник широко використовується у будівельних цілях в якості заповнювачів і наповнювачів. При цьому використання вапняку як дрібного та крупного заповнювача позитивно впливає на властивості цементних композицій та бетонів. Вапняк через хімічне споріднення з цементом вступає в фізико-хімічну взаємодію з мінералами клінкеру, що веде до утворення кристалізаційних контактів з новоутвореннями цементу. При досить широкому висвітленні питань впливу карбонатних заповнювачів на процеси структуроутворення в цементному камені та бетоні мало досліджений вплив на ці процеси такої породи, як крейда.

5. Показано, що до складу крейди входять катіони, що входять до складу більшості клінкерних мінералів. Спорідненість складу крейди, клінкерних мінералів та продуктів їх гідратації створює передумови для використання крейди в якості добавки до бетонів. При цьому використання меленої крейди ускладнено його основними властивостями: підвищеною липкістю, гідрофільністю і високою питомою поверхнею. Але об'ємні запаси крейди з високим вмістом карбонату кальцію, що зданий приймати участь у структуроутворенні цементного каменю і

бетону, а також слабка цементация частинок з високої питомою поверхнею створює передумови для використання меленої крейди в якості заповнювачів для бетонних сумішей і бетону.

6. Сформульована гіпотеза, згідно з якою високодисперсна крейда, в якості мінеральної добавки, буде активно брати участь у процесах структуроутворення, що дозволить поліпшити властивості цементного каменю, бетонних розчинів і бетонів і дозволить економити цемент і енергоресурси.



## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ, ПРИЙНЯТІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Характеристика матеріалів, що використовується при проведенні досліджень

**В'язуче.** Для проведення експериментальних досліджень був використаний портландцемент ПЦ П/Б-Ш-400 і ПЦ І-500Н згідно з ДСТУ Б В.2.7.-46:2010 виробництва Балаклеївського цементного заводу компанії АО «ЄВРОЦЕМЕНТ-Україна» (м. Балаклея, Харківської області).

Мінералогічний склад портландцементу, наведений в табл. 2.1

Таблиця 2.1

#### Мінералогічний склад цементу

№ п/п	Найменування цементу	Вміст мінералів			
		$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
1	ПЦ П/Б-Ш-400	60,7	16,5	6,2	13,8
2	ПЦ І-500Н	63,7	14,8	6,0	12,5

Для замішування використовувалася вода (ТУ У 15.9-14342901-019:2008), що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-273:2011.

**Дрібний заповнювач.** В якості дрібного заповнювача в експериментах використовувався кварцовий пісок Безлюдівського кар'єру Харківської області. Пісок відповідає вимогам ДСТУ Б.В 2.7-32-95.

Фізико-механічні характеристики піску представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

**Фізико-механічні характеристики піску**

Дійна густина, кг/м <sup>3</sup>	Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>	Пустотність, %	Модуль крупності, М <sub>к</sub>	Кількість глинистих і пилоподібних частинок у % за масою	Кількість органічних домішок
2610	1370	42,0	0,9	3,8	Нижче гранично допустимих

**Крупний заповнювач.** В якості крупного заповнювача в експериментах використовували гранітний щебінь Кременчуцького кар'єру (Полтавська обл.) і Знаменівського кар'єру (Кіровоградська обл.). Щебінь відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-75-98. При виготовленні бетону щебінь фракції 2,5÷5 мм і 5÷10 мм отримували при дробленні фракції 20÷40 мм.

Фізико-механічні характеристики щебеню представлені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

## Фізико-механічні характеристики щебеню

Найменування	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>	Пустотність, %	Марка міцності	Марка морозостійкості	Гранулометричний склад (залишки на ситах), %				Кількість глиняних і пилоподібних частинок, %	Кількість зерен лещадної і голкоподібної форми, %
						20 мм	10 мм	5 мм	дно		
Кременчуцький кар'єр	2640	1403	48	1000	200	13,6	53,3	24,4	8,6	0,91	28,9
Знаменівський кар'єр	2590	1435	45	1200	100	23,3	54,8	15,5	1,3	0,81	30,0

**Добавка – високодисперсна крейда.** Для регулювання властивостей цементного розчину і бетону в якості високодисперсної карбонатної добавки в експериментах використовувалася крейда Слов'янського родовища. Вибір карбонатної добавки обумовлений хімічною спорідненістю з цементом, а також не дефіцитністю і поширеністю на території України.

Хімічний аналіз крейди наведений в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

#### Хімічний склад крейди

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
1,11	0,23	0,12	97,82	0,56	0,16

До складу зразків високодисперсну крейду вводили двома способами:

- мелену крейду змішували з цементом, потім додавали воду або водяний розчин пластифікатору;

- готували комплексну добавку, що містить високодисперсну крейду і пластифікатор або у вигляді крейдової суспензії, що готували на лабораторному диспергаторі (рис. 2.1.)

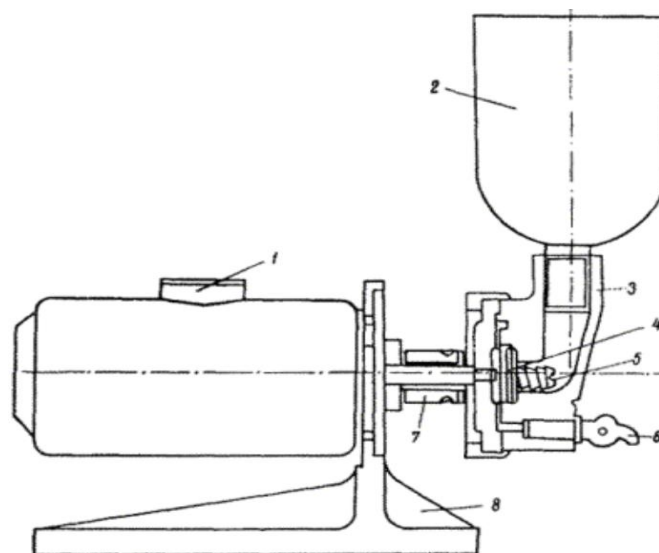


Рис. 2.1 Схема диспергатора СПЕМ-2/1,0-ВК-Р32 [190]: 1 – електромотор УЛ-62 №-0,270 кВт, 8000 об/хв; 2 – воронка; 3 – корпус; 4 – турбінка (змішувач); 5 – шнек; 6 – кран; 7 – гайка; 8 – стійка

Суспензія готувалася за допомогою диспергатора типу СПЕМ-2/1,0-ВК-Р32.

Для виготовлення високодисперсної крейди використовувалася крейда розмір частинок якої становив 0,1 до 20 мм. Після диспергації розмір частинок крейди у складі отриманої суспензії не перевищував 5 мкм.

**Хімічні домішки.** В якості хімічних домішок використовується лігносульфонат технічний (ЛСТ) – домішка, що відноситься до пластифікуючо-водоредуцированого типу (рис. 2.2).

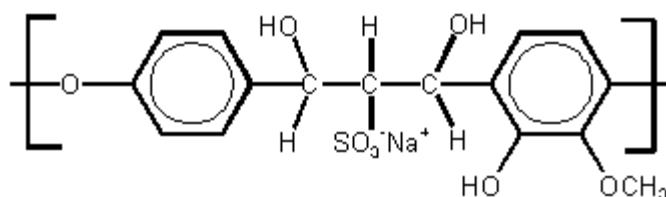


Рис. 2.2 Структурна формула лігносульфонату технічного (ЛСТ)

Хімічна домішка (ЛСТ) відповідає вимогам діючих в Україні ДСТУ-Н Б В.2.7-175:2008 «Настанова щодо застосування хімічних домішок у бетонах і будівельних розчинах», ДСТУ Б В.2.7-171:2008 «Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2001, NEQ)» і європейським вимогам EN 934-2, а також ТУ У В-2.7-19266746.001-96 (зм. №1, 2, 3, 4) та ТУ 5870-029-00369171-02.

## 2.2. Методи випробувань та апаратура

### 2.2.1. Фізико-механічні дослідження

З метою проведення фізико-механічних випробувань готували дрібнозернистий бетон, склад зразків наведено в Додатку А.

Кількість зразків кожної серії для встановлення властивостей міцності бетонних зразків визначали виходячи з теорії планування експерименту за формулою [194]:

$$n = \frac{v^2 \cdot t^2}{p^2}, \quad (2.1)$$

де  $v$  – варіаційний коефіцієнт (згідно з раніше проведеними експериментами коефіцієнт варіативності не перевищує 7,69);  $p$  – показник точності експерименту (зазвичай щодо подібних експериментах  $p$  – не перевищує 7 %);  $t$  – показник достовірності, при показниках точності 5 %  $t = 2,26$ .

Тому необхідна кількість зразків в кожній серії, шт.:

$$n = \frac{v^2 \cdot t^2}{p^2} = \frac{7,69^2 \times 2,26^2}{7^2} = 6,2 \approx 6, \quad (2.2)$$

Твердіння зразків відбувалося при температурі  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  і відносній вологості повітря  $(95 \pm 5)\%$ .

Для проведення експериментів готували зразки–куби  $100 \times 100 \times 100$  мм, зразки–призми  $70 \times 70 \times 280$  мм, зразки–циліндри  $150 \times 150$  мм з відхиленням у розмірах не більше  $\pm 1\%$ , що відповідає вимогам ДСТУ EN 196-1:2007.

**Щільність** бетонних зразків визначали згідно з ДСТУ Б В. 2.7–114–2002 перед випробування міцності на стиск. Випробування проводили на бетонних зразках–кубах  $100 \times 100 \times 100$  мм відносно нормальних вологих умовах при температурі  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , відносній вологості повітря не менше ніж 95 %.

Щільність зразків знаходили за формулою:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

де  $m$  – маса зразків, г;  $V$  – об'єм зразків,  $\text{м}^3$ .

**Межу міцності на стиск** визначали для бетонних зразків–кубів  $100 \times 100 \times 100$  мм з відхиленням у розмірах не більше ніж 1% згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 у віці 3, 7, 28 діб.

Межу міцності на стиск визначали на гідравлічних пресах 2 ПГ 10; 2 ПГ 50; 2 ПГ 125. Швидкість прикладання навантаження  $0,6 \div 0,8$  МПа/сек. Контроль міцності зразків виконувався ультразвуковим методом на базі приладу ГСП УК-10 ПМС [195].

Межа міцності на стиск визначалась за формулою (2.4):

$$f_{cm} = \frac{P}{F} * 10^{-2}, \quad (2.4)$$

де  $P$  – руйнуюче навантаження, Н;

$F$  – площа поперечного перерізу зразку, см<sup>2</sup>;

$10^{-2}$  – коефіцієнт перерахунку в МПа.

**Межу міцності на розтяг** при вигині визначали на зразках – призмах 70×70×280 мм відповідно до вимог ДСТУ EN 196-1:2007 на випробувальній машині МП-100. Для випробування зразків використовували прес FP-100/1.

Випробовування на **водонепроникність** визначалось згідно з ДСТУ Б В. 2.7-170:2008 за методом «мокрої плями» на зразках–циліндрах висотою та діаметром 150 мм. Тиск води підвищують ступенями по 0,2 МПа протягом 2 хв і витримують на кожному ступені протягом 16 год. Випробування зразків проводили поки на верхній поверхні не просочувалася вода, з'являлася «мокра пляма».

**Морозостійкість** визначалась на зразках–кубах 100×100×100 мм за прискореним методом при температурі заморожування – (18 ±2) °С, коли середовище насичення і відтаювання були вода і 5 % розчин хлориду натрію (NaCl) згідно з ДСТУ Б В. 2.7–42–97. Стан зразків контролювали через кожні 50 циклів за швидкістю проходження ультразвуку за допомогою пристрою ГСП УК-10 ПМС. При проведенні випробувань на морозостійкість зразки оглядають через кожні 10 циклів поперемінного заморожування і відтаювання. При цьому контролюють стан зразків: руйнування, поява тріщин, розшарування та інш.

Морозостійкість оцінювалась коефіцієнтом морозостійкості  $K_{мор}$  за формулою:

$$K_{мор} = \frac{f_{cm}^{мор}}{f_{ст}^{28}}, \quad (2.5)$$

де  $f_{cm}^{mop}$  – границя міцності зразків після випробування на заморожування-відтаювання, МПа;

$f_{cm}^{28}$  – міцності зразків після 28 - добового твердіння, МПа.

### 2.2.2 Методика визначення деформативності

Деформативність бетонних зразків–призм квадратного перерізу розміром 70×70×280 мм визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7–217:2009 методом електротензометрування, температура навколишнього середовища становила 15 – 25 °С.

Перед початком випробування зразок з приладами встановлюють центрально по розмітці плити преса і перевіряють сполучення початкового відліку з позначкою шкалою приладу. Початкове зусилля обтиснення зразка, що надалі приймають за умовний нуль, повинне бути не більше 2 % від очікуваного руйнівного навантаження.

Для визначення поздовжніх деформацій тензорезистори розташовують вздовж вісі симетрії і дії зусилля, що стискає, посередині зразка, поперечні – перпендикулярно. На зразки-призми з трьох сторін наклеюють тензорезистори типу ПКБ-400-50 розташування яких показано на рис. 2.3.

Поздовжні і поперечні деформації розраховувалися як середнє арифметичні показники приладів по чотирьох гранях призми.

Відносне значення зміни опору активного тензорезистора визначає величину деформації:

$$\frac{\Delta R}{R} = k\varepsilon \quad (2.6)$$

де  $\Delta R$  – зміна опору активного тензорезистора при деформаціях, Ом;

$R$  – опір активного тензорезистора при відсутності деформації, Ом;

$k$  – коефіцієнт тензочутливості,  $k=2$ ;

$\varepsilon$  – деформація



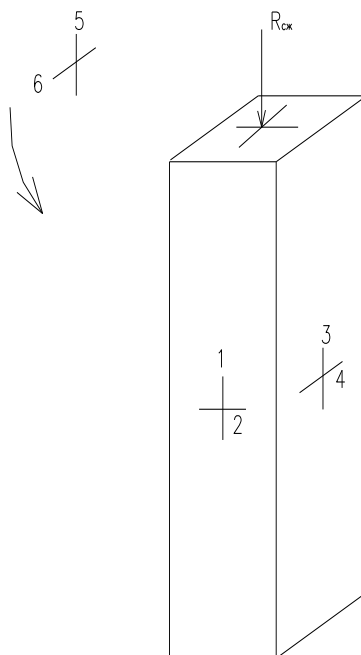


Рис. 2.3 Схеми розташування тензорезисторів на зразках-призмах для визначення деформацій: 1, 3, 5 – поздовжні; 2, 4, 6 – поперечні

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.7)$$

де  $\Delta l$  – зміна довжини активного тензорезистора при деформації;

$l$  – довжина активного тензорезистора при відсутності деформації

Зміни деформацій зразків-призми при випробуваннях проводилися наступним чином. Зразок, що піддається випробуванню, попередньо навантажують на протязі 1 хвилини навантаженням, що дорівнює 30 % від навантаження, яке руйнує. Потім навантаження зменшується до 5 кН і виконується запис показників, що приймають за початкові.

Подальше навантаження зразків виконується ступенями по 20 кН зі швидкістю  $(0,6 \pm 0,2)$  МПа/с. На кожній ступені показники тензорезисторів, що витримують під навантаженням, записують через кожні 4 хвилини. Показники тензорезисторів записують на початку і в кінці після навантаження. При навантаженні, що дорівнює  $40 \pm 5\% R_p$ , знімали прилади зі зразків і записували показники випробування. Після зняття приладів подальше навантаження зразків виконують безперервно з постійною швидкістю.

Призмову міцність визначають за формулою:

$$f_{ck,prim} = \frac{\sigma}{F} \quad (2.8)$$

де  $\sigma$  – навантаження, що руйнує, кН;

$F$  – середнє значення площі поперечного перерізу зразків, мм;

Модуль пружності  $E$  визначали за формулою:

$$E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon} \quad (2.9)$$

де  $\sigma_1 = \frac{P_1}{F}$  - приріст напруги від «0» до величини навантаження, що дорівнює

30 % від навантаження, яке руйнує, кН;

$P_1$  – приріст навантаження, кг;

$\varepsilon$  - приріст відносної поздовжньої деформації зразка, що відповідає рівню навантаження  $P_1 = 0,3P_p$ , яке виміряне на початку кожного ступеня.

При визначенні середніх значень призмової міцності, модуля пружності відкидають значення, що відрізняються від середнє арифметичних у серії зразків на 25 % від результатів основних випробувань.

### 2.3. Методика визначення корозійної стійкості

Для визначення корозійної стійкості цементного каменю бетону, модифікованого добавкою високодисперсної крейди, була використана експресна методика оцінки корозійної стійкості цементного каменю у агресивному рідкому середовищі, що розроблена М.І. Стрілковим [196]. За основу була прийнята концентраційна діаграма чотирьохкомпонентної системи ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), яка запропонована М.І Стрілковим [196, 197]. Згідно з [196] висока агресивність цієї системи обумовлена утворенням сполук з великою молекулярною масою в результаті хімічної взаємодії між солями системи:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  та продуктами гідратації цементу.

Для проведення дослідження були виготовлені 32 розчини, що містять солі NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, які наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

**Склад сольових розчинів для дослідження корозійної стійкості в'язучого**

№	Вміст солі в агресивному розчині, г/літр			
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
1	2	3	4	5
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	80	0	20	0
4	80	0	0	20
5	60	20	15	5
6	40	40	10	10
7	20	60	5	15
8	0	80	0	20
1	2	3	4	5
9	60	0	40	0
10	30	30	20	20
1	2	3	4	5
11	60	0	0	40
12	40	20	27	13
13	20	40	13	27
14	0	60	0	40
15	40	0	60	0
16	27	13	40	20
17	13	27	20	40
18	40	0	0	60
19	20	20	30	30

Продовження таблиці 2.5

1	2	3	4	5
20	0	40	0	60
21	20	0	80	0
22	15	5	60	20
23	10	10	40	40
24	5	15	20	60
25	20	0	0	80
26	0	20	0	80
27	0	0	100	0
28	0	0	80	20
29	0	0	60	40
30	0	0	40	60
31	0	0	20	80
32	0	0	0	100

Для збільшення корозійної стійкості цементного каменю в якості мінеральної добавки використовувався високодисперсний (що був підданий мокрому тонкому змеленню) органігенний кальцит – крейда. Зразки цементного каменю були виготовлені з портландцементу без добавки та з добавкою крейди: 1 – контрольний зразок, що виготовлений з портландцементу без добавки; 2, 3, 4, 5 – з добавкою, відповідно, 10, 20, 30, 40 % крейди від сумарної маси цементу при В/Ц=0,45. Після твердіння у нормальних умовах на протязі 28 діб зразки подрібнювалися та для наступних досліджень були відібрані фракції 0,14-0,315 мм, після чого деяка кількість таких частинок помістили у мірні циліндри з агресивними розчинами – розчинами різних солей.

Інтенсивність взаємодії середовища зі зразками, що досліджуються, оцінювалася за величиною приросту об'єму твердої фази, що обумовлено зміною ступеня дисперсності вихідних частинок і продуктів корозії, що утворилися. Цей

приріст оцінювався величиною висоти осадку  $h$ , що утворився над пробєю цементного каменю, що подрібноли, у циліндрі (рис. 2.4).

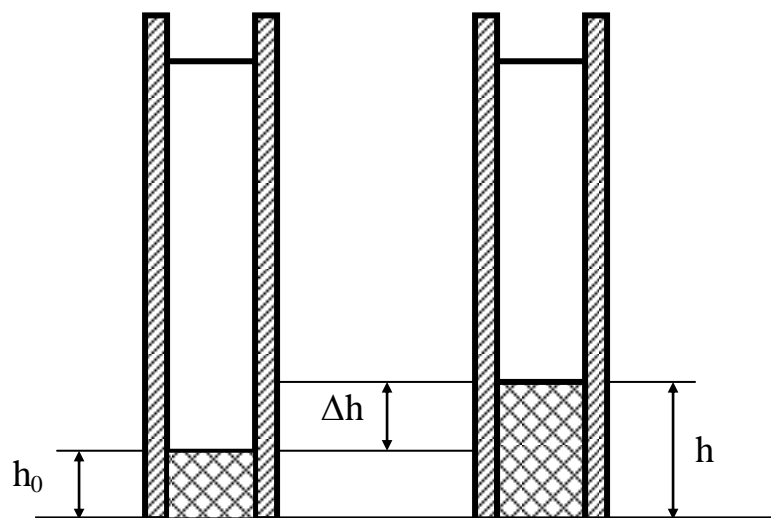


Рис. 2.4 Схема вимірювання висоти осадку

Для визначення ступню стійкості в'язучого компоненту бетону були проведені дослідження балочок, які виготовлені на основі портландцементу, зокрема з добавкою 10, 20, 30 та 40 % високодисперсної крейди. Розчини для дослідження були відібрані за результатами визначення корозійної стійкості згідно з експресною методикою.

Ступінь стійкості зразків встановлювався за величиною коефіцієнту стійкості ( $K_c$ ), який визначався за формулою:

$$K_c = \frac{f_{cm}^{3\text{міс}}}{f_{cm}^{28}} \quad (2.9)$$

де  $f_{cm}^{3\text{міс}}$  – міцність на стиск зразка після занурення в агресивне середовище на протязі 3 місяців, МПа;

$f_{cm}^{28}$  – міцності зразків після 28 - добового твердіння до занурення у агресивне середовище, МПа.

## 2.4. Фізико-хімічні методи дослідження

Метою фізико-хімічних досліджень було вивчення структури і фазового складу контрольних зразків цементного каменю і зразків цементного каменю з різною кількістю високодисперсної крейди, а також бетону. В роботі використовувались методи електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, рентгенографічних досліджень [198].

**Метод електронної мікроскопії.** Мікроскопічні дослідження проводилися з метою вивчення структури зразків цементного каменю на мікро- і субмікромолекулярному рівні. Дослідження виконувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6390/6390LV (Японія). Роздільна здатність в режимі високого вакууму – 3 нм при 30 кВ, 8 нм при 3кВ, 15 нм при 1кВ; в режимі низького вакууму – 4 нм при 30 кВ. Прискорююча напруга – от 0,5 до 30 кВ. Діапазон збільшення від  $\times 8$  до  $\times 300000$ .

**Метод інфрачервоної спектроскопії.** Інфрачервоні спектри поглинання [199-202] знімали за допомогою спектрометра «ALPHA», що підключається до ЕОМ з програмним комплексом OPUS, в інфрачервоній ділянці довжин хвиль 400-4000  $см^{-1}$ . При вивченні досліджуваних зразків використовується приставка «ALPHA-T», що призначена для вивчення спектрів пропускання. Зразки являли собою пресовані під тиском  $8 \div 8,5$  МПа диск-зразки досліджуваних матеріалів з додаванням бромистого калію ( $KBr$ ). Ідентифікація фазового складу цементного каменю проводилася за інтенсивністю і зміщенням характерних смуг поглинання відповідних фаз цементного каменю.

Для ідентифікації смуг поглинання використовували дані про хвильові числа (частоти) і інтенсивності смуг поглинання за [201].

**Рентгенографічний аналіз** фазового складу цементного каменю [201] проводили на дифрактометрі ДРОН-3, з виходом на ЕОМ з використанням відповідного програмного забезпечення для зображення рентгенограм і рентгенографічних характеристик. Використовувалося випромінювання  $Fe K_{\alpha}$  інтервал кутів  $2\theta$  становив  $7-90^{\circ}$ , напруга – 30 кВ, сила струму – 20 мА. Зразок і

лічильник рентгенівських імпульсів обертається автоматично в горизонтальній площині навколо спільної вертикальної осі гоніметра зі співвідношенням швидкостей  $V_{СЧ}=2V_{ОБР}$ . При цьому лічильник вимірює інтенсивність дифракційної картини послідовно під різними кутами віддзеркалення. Показники лічильника реєструються на екрані ПК. Аналіз рентгенограм заснований на виявленні ліній, що відповідають міжплощинним відстаням мінералів.

Ідентифікацію мінералів проводили за дифракційними максимумами рентгенограм, приведеними в [202, 203].

### РОЗДІЛ 3

## РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО МЕХАНІЗМУ ВПЛИВУ ВИСОКОДИСПЕРСНОЇ КРЕЙДИ НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ І БЕТОНУ

### 3.1. Механізм гідратації портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди

При введенні до складу бетону карбонатних мінеральних добавок між цими частинками та продуктами гідратації цементу відбувається взаємодія. Ця взаємодія розглядається різними науковими школами неоднозначно. За [204] карбонатні наповнювачі обумовлюють епітаксіальне зрощення, найбільш інтенсивне в разі наявності хімічної спорідненості, як по катіону, так і по аніону. Експериментально встановлено, що міцність на відрив цементного каменю найменша з кварцовими пісками, а найбільша з карбонатними породами. В [205] формування міцної контактної зони пояснюється самоущільненням за рахунок хімічної взаємодії між карбонатним заповнювачем і продуктами гідратації цементу. Контактна зона – це самостійний елемент структури бетону, який грає істотну роль в підвищенні міцності, водонепроникності, морозостійкості, хімічної стійкості бетону. Тому є необхідність розглянути процеси, що відбуваються на контакті мінеральної добавки – високодисперсної крейди і цементного каменю.

Основу міцності цементного каменю, як вже відмічалось в розділі 1, становлять електрогетерогенні контакти, що виникають між кристалами з позитивно зарядженими поверхнями гідроксиду кальцію, гідроалюмінатів, гідроферитів, а також гідросилікатів, що мають негативний поверхневий заряд.

Існують різні способи підвищення вмісту електрогетерогенних контактів в дисперсних системах: перезарядка дисперсних частинок системи за допомогою постійного електричного струму, підвищення тонкості помелу в'язучого з його подальшим перезарядженням, введення в цементно-піщані суміші порошоків з позитивно зарядженими дисперсними частинками [2, 206-208]. Найбільш



доступним з перерахованих способів створення електрогетерогенних контактів в цементно-піщаних сумішах є введення в ці суміші позитивно заряджених мінеральних частинок високого ступеня дисперсності.

Процеси твердіння мінеральних в'язучих в присутності мінеральних добавок обумовлені одночасно і гідрато-, і структуроутворенням. Це пов'язано з тим, що темпи твердіння різних фаз клінкерного в'язучого та їх взаємодія з частинками добавок істотно відрізняються.

### 3.1.1. Вплив карбонату кальцію на гідратацію портландцементу

Як зазначено в розділі 1, крейда – це речовина зі змішаними структурними зв'язками, основна частина якої представлена на 95 – 98 % карбонатом кальцію і незначною кількістю глинистих домішок [184].

При гідратації алюмоутворюючих клінкерних мінералів  $C_3A$  і  $C_4AF$  в присутності карбонату кальцію відбувається зміна фазового складу новоутворень, що веде до зміни фізико-механічних властивостей цементних композитів [52, 70, 209].

П.П. Будніковим, А.С. Пантелєєвим, В.М. Колбасовим було встановлено, що утворення гідрокарбоалюміната кальцію на поверхні карбонатних наповнювачів сприяє інтенсифікації процесу твердіння за рахунок алюмовміщуючих клінкерних мінералів, при цьому з поверхнею карбонатних зерен утворюється міцний кристалічний конгломерат з гексагональними кристалами гідрокарбоалюміната кальцію [210-213].

В процесі гідратації карбонат кальцію вступає в хімічну взаємодію з алюмоутворюючими клінкерними мінералами  $C_3A$  і  $C_4AF$  з утворенням кубічного гідроалюмінату кальцію  $3CaO \times Al_2O_3 \times 6H_2O$  і комплексної сполуки гідрокарбоалюмінату кальцію (ГКАК)  $C_3A \times CaCO_3 \times 11H_2O$ , за умови, що крейда представлена зернами  $d < 42$  мкм [48, 152, 190, 210, 214-216]. При більш крупних зернах карбонату кальцію утворюється невелика кількість кубічного  $C_3AH_6$  [70, 213, 217, 218].

Гідрокарбоалюмінати кальцію зростаються між собою і поверхнею карбонату кальцію в щільний кристалічний конгломерат, можуть служити «зародками кристалізації» і гарною епітаксичною підложкою для утворення нових сполук [217, 219].

За даними різних авторів [48, 74, 210, 214] при гідратації  $C_3S$  і  $C_2S$  в присутності карбонату кальцію утворюється незначна частина скоутиту ( $6CaO \times SiO_2 \times CaCO_3 \times nH_2O$ ).

В присутності карбонату кальцію спостерігається прискорення процесу гідратації клінкерних частинок цементної матриці, при цьому збільшується водоцементне відношення в системі й відбувається відведення продуктів розчинення із зони реакції до поверхні частинок крейди [212, 218].

В системі  $C_3A \times CaCO_3 \times 11H_2O - C_3A \times Ca(OH)_2 \times 11H_2O$ , крім ГКАК, [172] виявили утворення неперервного ряду твердих розчинів, а саме стійко ідентифікуються сполуки  $3CaO \times Al_2O_3 \times 0,25CaCO_3 \times 0,75Ca(OH)_2 \times 12H_2O$  і відзначили можливість утворення  $C_3A \times 3CaCO_3 \times (30 \div 32)H_2O$ .

Моногідрокарбоалюмінат і гексагональні гідроалюмінати кальцію виявлені в структурі цементного каменю і бетону, що довгий час тверділи при нормальних умовах. При пропарюванні можливо розкладання моногідрокарбоалюмінату кальцію на  $C_3AH_6$  і  $CaCO_3$ . У гелеподібній складовій цементного каменю, що затвердів, можливо утворення фаз досить складного складу, а саме томазіту  $\{Ca_3[Si(OH)_6] \times 12H_2O\} \times (SO_4) \times (CO_3)$  [26].

Присутність в цементному камені карбонату кальцію веде до утворення подвійної сполуки типу  $CaCO_3 \times Ca(OH)_2$  [41, 220]. Хімічна взаємодія між  $Ca(OH)_2$  і карбонатом кальцію можлива лише в пізні терміни твердіння цементу.

В контактній зоні карбонату кальцію з гідратними фазами цементного каменю утворюється перехідна зона з дрібних кристалів довільної орієнтації в межах яких утворюється твердий розчин зі складом, що безперервно змінюється [13, 48, 70, 116, 210].

При замішування цементної суміші з карбонатом кальцію молекули води поступово активують поверхові шари  $CaCO_3$  і сприяють дифузії іонів  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,

$\text{CO}_3^{2-}$  в структурі крейди. В результаті цього процесу на пізніх термінах твердіння цементу утворюються ізоморфні зв'язки між  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{CaCO}_3$ , що зміцнює структуроутворюючі зв'язки в системі «цемент – наповнювач – вода» [39, 107, 221–224].

Підвищену міцність цементного каменю в присутності карбонату кальцію показали зразки не тільки з  $\text{C}_3\text{A}$ , що пов'язано з утворенням гідрокарбоалюмінату кальцію, але й з  $\text{C}_3\text{S}$ , що на думку Пінуса Е.Р. [105] пов'язано з кристалохімічною взаємодією  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{C}_3\text{S}$ , а також з утворенням великої кількості зростків кристалів гідратних новоутворень в наслідок їх хімічної спорідненості й близькості параметрів кристалічних решіток. Шари кальцію на поверхні заповнювача ущільнюються і зміцнюють контактні зони в'язучого.

У твердіючому тісті, що складається з  $\text{C}_3\text{S}$  і портландцементу виявлені добре окристалізовані ромбоедри кальциту, що є продуктом карбонізації гідроксиду кальцію, який виділяється при гідролізі  $\text{C}_3\text{S}$  [26, 172].

Ольгінський О.Г. у своїх працях [52, 53, 170], відзначав, що зерна карбонату кальцію мають водовідсмоктуючою спроможність, забирають воду з цементного тіста, в результаті чого цементне тісто ущільнюється на контакті з заповнювачем.

В цементному камені в присутності карбонату кальцію утворюються міцні епітаксійні контакти зростання між  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що веде до зниження кількості гідроалюмінату кальцію і збільшення міцності цементного каменю.

Дані, які отримала Ларіонова З.М. [203, 215], показали, що цементний камінь з карбонатом кальцію поряд з кристалічним гідрокарбоалюмінатом кальцію містить значну кількість гелеподібної маси найбільш щільні накопичення, яких спостерігається навколо остаточних клінкерних зерен і гідрокарбоферитів на контакті з карбонатом кальцію.

Результати аналізу цементних каменю з крейдою, що отримані Копаніца Н.О., Анікановою Л.А. [41], показали повну відсутність портландиту і появу нових сполук гідрокарбонатів кальцію й алюмінію, крім того тонкодисперсний карбонат кальцію в цементному камені виступає в ролі гарної основи для кристалізації сполук.

Дослідження, проведені Стрелковим М.І., Золотовим М.С., Жидковою Т.В. [226-228], свідчать що у цементному камені, до складу якого входять карбонати лужних металів і карбонату кальцію, утворюються комплексні сполуки – гідрокарбонати, що сприяють підвищенню морозостійкості і сульфатостійкості бетону.

Прискорення процесу гідратації аліту в присутності високодисперсної крейди, на нашу думку, пов'язано з тим, що додаткові центри кристалізації сприяють відведенню первинних гідратів за межі плівки новоутворень і кристалізації портландиту  $\text{Ca(OH)}_2$  з перенасиченого розчину на поверхню зерен кальциту. При цьому знижується щільність плівок новоутворень, що веде до збільшення швидкості дифузії води до поверхні зерен аліту і, як наслідок, до підвищення ступеня його гідратації. Крейда вступає у взаємодію з алюмоутворюючими фазами портландцементу клінкеру і має підвищену адсорбційну здатність. В результаті на поверхні зерен кальциту можуть бути присутні сполуки типу [67, 72, 209, 211-213, 221, 229]:

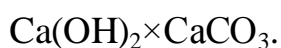
гідрокарбоалюмінатов кальцію



карбоферітов кальцію



подвійна сполука



Імовірні реакції в системі клінкерні мінерали – карбонатні мінеральні добавки, продуктами яких можуть бути кристалічні фази, які збільшують сумарний об'єм твердої фази за рахунок хімічного зв'язування значної кількості води, та/або характеризуються позитивним знаком поверхневого заряду, наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

**Можливі реакції в системі клінкерні мінерали – карбонатні мінеральні  
добавки, та їх вільна енергія Гіббса  $\Delta G$  [4]**

№	Реакції:	$\Delta G$ , кДж моль
гідратації $C_3A$ в присутності кальцієвих солей з утворенням $AFm$ -фаз:		
1	$C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10H_2O = C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	-225,5
2	$C_3A + 0,5CaCO_3 + 12H_2O = C_3A \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 12H_2O$	-542,7
3	$C_3A + CaCO_3 + 11H_2O = C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	-216,8
гідратації $C_3A$ в присутності кальцієвих солей з утворенням $Aft$ -фаз:		
4	$C_3A + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O = C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	-260,3
5	$C_3A + 3CaCO_3 + 32H_2O = C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$	-206,44

Можливість протікання хімічних реакцій, наведених у табл. 3.1, визначається величиною їх вільної енергії Гіббса.

Вільна енергія Гіббса реакцій виду  $aA + bB = cC + dD$ , де  $A, B, C, D$  – речовини, що беруть участь в реакції (іони),  $a, b, c, d$  – їх стехіометричні коефіцієнти, за [13] дорівнює:

$$\Delta G = c\Delta G_C + d\Delta G_D - (a\Delta G_A + b\Delta G_B), \quad (3.1)$$

де  $\Delta G_A, \Delta G_B, \Delta G_C, \Delta G_D$  – вільна енергія Гіббса утворення речовин (іонів)  $A, B, C, D$  з елементів (табл. 3.1).

Таблиця 3.2

**Речовини, що беруть участь у гідратації портландцементу  
з карбонатними добавками та вільна енергія Гіббса їх утворення із елементів**

[11]

Сполука		$\Delta G$ , кДж/моль	Джерело
Найменування	Формула		
Трьохкальцієвий алюмінат	$C_3A (3CaO \cdot Al_2O_3)$	-3382,3	[230]
Гіпс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-1797,8	«
Портландит (гашене вапно)	$Ca(OH)_2$	-897,0	[230]
Кальцит	$CaCO_3$	-1129,2	«
Вода	$H_2O$	-237,2	[230, 232]
Іон водню	$H^+$	0	[232]
Гідроксильний іон	$OH^-$	-157,35	«
Катіон кальцію	$Ca^{2+}$	-552,7	«
Сульфат-іон	$SO_4^{2-}$	-741,99	«
Карбонат-іон	$CO_3^{2-}$	-527,6	«
Гідромоноссульфоалюмінат кальцію	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \cdot 6H_2O$	-7778,5	[230]
Гідрокарбоалюмінат кальцію напівкарбонатної форми	$C_3A \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 12H_2O$ або $Ca_4Al_2(CO_3)_{0,5}(OH)_{13} \cdot 5,5H_2O$	-7336,0	[231]
Гідромонокарбоалюмінат кальцію	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 5H_2O$	-7337,5	[230]
Гідротрисульфалюмінат кальцію (етрингіт)	$C_3A \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ або $Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	-15205,9	[230]
Гідротрикарбоалюмінат кальцію (карбонатний етрингіт)	$C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ або $Ca_6Al_2(OH)_{12}(CO_3)_3 \cdot 26H_2O$	-14567,7	«
Вуглекислий газ	$CO_2$	-394,37	[232]
Гіббсит	$Al(OH)_3$	-1151,0	[230]

Вільна енергія Гіббса реакцій, наведених у табл. 3.2, складає:

$$1) \Delta G = -7778,5 - (-3382,3) - (-1797,8) - 10 \times (-237,2) = -226,4 \text{ кДж/моль};$$

- 2)  $\Delta G = -7336 - (-3382,3) - 0,5 \times (-1129,2) - 12 \times (-237,2) = -542,7$  кДж/моль;
- 3)  $\Delta G = -7337,5 - (-3382,3) - (-1129,2) - 11 \times (-237,2) = -216,8$  кДж/моль;
- 4)  $\Delta G = -15205,9 - (-3382,3) - 3 \times (-1798,7) - 26 \times (-237,2) = -260,3$  кДж/моль;
- 5)  $\Delta G = -14567,7 - (-3382,3) - 3 \times (-1129,2) - 32 \times (-237,2) = -206,44$  кДж/моль;

В результаті аналізу хімічних реакцій та величин їх вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , наведених у табл. 3.2 встановлено:

- всі реакції (1–5) гідратації трьохкальцієвого алюмінату  $C_3A$  в присутності мінеральних добавок з утворенням кристалогідратів гідросульфо-, гідрокарбоалюмінатів кальцію –  $AFm$  та  $AFt$ -фаз можливі, про що свідчать негативні величини їх  $\Delta G$ ;

- оскільки  $\Delta G$  реакцій (1–5) доводиться на 1 моль  $C_3A$ , її величина для однакових умов може орієнтовно характеризувати перевагу реакцій, яка узагальнена у табл. 3.2 (зі зростанням номерів реакцій перевага зменшується);

- реакції (1–5) взаємодії  $C_3A$  з кальцієвими солями з утворенням  $AFm$  та  $AFt$ -фаз за наявності реагуючих компонентів є термодинамічно незворотними.

Таблиця 3.3

**Перевага реакцій гідратації трьохкальцієвого алюмінату  
в присутності добавок з утворенням кристалогідратів  $AFm$  і  $AFt$ -фаз [11]**

№	Добавка $\rightarrow$ кристалогідрат	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$CaCO_3 \rightarrow AFm (0,5)$	-542,7
9	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow AFt$	-260,3
14	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow AFm$	-225,5
19	$CaCO_3 \rightarrow AFm$	-216,8
21	$CaCO_3 \rightarrow AFt$	-206,44

Оскільки в цементі міститься гіпс, карбонатвмістка добавка не вступає в реакцію з  $C_3A$  і  $C_4AF$  до тих пір, поки гіпс не зв'яжеться у важкорозчинний

гідросульфоалюмінат кальцію. Реакція можлива, якщо після утворення гідросульфоалюмінату кальцію залишаються  $C_3A$  і  $C_4AF$ , що не прореагували з сульфат-іонами.

Для визначення кількості карбонату кальцію, що використовується для створення представлених сполук можна використати формулу, що запропонована Стрелковим М.І. і Жидковою Т.В. [228, 233].

При проведенні розрахунків були прийняті наступні умовні літерні позначення:

$x$  – ступінь гідратації клінкерних мінералів ( $x_1 - C_3A$ ,  $x_2 - C_4AF$ ,  $x_3 - C_3S$ ,  $x_4 - C_2S$ ) до розрахункового терміну тужавіння;

$x_5$  – ступінь засвоєння гіпсу;

$z$  – співвідношення молярної маси компонентів;

$y$  – коефіцієнт, що враховує зниження кількості кристалічної фази, що представлена трьома сполуками ( $y_1 - 3CaO \times Al_2O_3$ ,  $y_2 - 3CaO \times Fe_2O_3$ ;  $y_3 - Ca(OH)_2$ ).

$k$  – мінералогічний склад цементу, наведений у розділі 2.

$$z_1 = \frac{CaCO_3}{3CaO \times Al_2O_3} = 0,37 \quad (3.2)$$

$$z_2 = \frac{CaCO_3}{3CaO \times Fe_2O_3} = 0,30 \quad (3.3)$$

$$z_3 = \frac{CaCO_3}{Ca(OH)_2} = 1,35 \quad (3.4)$$

$$z_4 = \frac{3CaO \times Al_2O_3}{CaSO_4 \times H_2O} = 1,57 \quad (3.5)$$

$$z_5 = \frac{3CaO \times Fe_2O_3}{3CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3} = 0,76 \quad (3.6)$$

$$z_6 = \frac{3CaO \times Al_2O_3}{CaSO_4 \times H_2O} = 1,91 \quad (3.7)$$

$$z_7 = \frac{Ca(OH)_2}{3CaO \times SiO_2} = 0,32 \quad (3.8)$$

$$z_8 = \frac{Ca(OH)_2}{2CaO \times SiO_2} = 0,43 \quad (3.9)$$



Для визначення кількості компонентів клінкеру, що здатні зв'язувати карбонат кальцію розраховують наступним чином:

$$3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3= y_1\times(x_1z_13\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3+x_2z_23\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3-x_5z_4\text{CaSO}_4\times2\text{H}_2\text{O}) \quad (3.10)$$

$$3\text{CaO}\times\text{Fe}_2\text{O}_3= y_2\times(x_2z_53\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3-x_5z_6\text{CaSO}_4\times2\text{H}_2\text{O}) \quad (3.11)$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2= y_3\times(x_3z_73\text{CaO}\times\text{SiO}_2+x_4z_82\text{CaO}\times\text{SiO}_2) \quad (3.12)$$

Відсоток карбонату кальцію у складі цементного камені становить:

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3= & y_1z_1(x_13\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3+x_2z_23\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3-x_5z_4\text{CaSO}_4\times2\text{H}_2\text{O})+ \\ & +y_2z_2(x_2z_53\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3-x_5z_6\text{CaSO}_4\times2\text{H}_2\text{O})+ y_3z_3\times(x_3z_73\text{CaO}\times\text{SiO}_2+ \\ & + x_4z_82\text{CaO}\times\text{SiO}_2) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Коефіцієнти  $y_1$  і  $y_2$ ,  $x_5$  дорівнює 1,  $y_3=0,3$ , тому що високодисперсна крейда має розмір зерен менше ніж 10 мкм, коефіцієнт  $z$  – величина постійна. Ступінь гідратації за даними довідника [45] у віці 28 діб ставить  $x_1=0,84$ ;  $x_2=0,74$ ;  $x_3=0,69$ ;  $x_4=0,11$ .

Підставив значення у формулу (3.13) отримуємо:

Для ПЦ І-400

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3= & 1\times0,37(0,84\times6,2+0,74\times0,3\times13,8-1\times1,57\times0,3)+1\times0,3(0,74\times0,76\times13,8- \\ & -1\times1,91\times0,3)+0,3\times1,35(0,69\times0,32\times60,7+0,11\times0,48\times16,5)=15,8 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Для ПЦ І-500 Н

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3= & 1\times0,37(0,84\times6,0+0,74\times0,3\times12,5-1\times1,57\times0,3)+1\times0,3(0,74\times0,76\times12,5- \\ & -1\times1,91\times0,3)+0,3\times1,35(0,69\times0,32\times63,7+0,11\times0,48\times14,8)=10,7 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Процес взаємодії карбонату кальцію з продуктами гідратації відбувається на поверхні зерен кальциту [48, 214], тому кількість добавки карбонату кальцію в структурі бетону повинно бути більше, ніж розрахункова кількість. При цьому кількість новоутворень у цементному камені збільшується на величину, що відповідає кількості зв'язаного карбонату кальцію [234].

### 3.1.2. Вплив аморфної форми кремнезему в складі крейди на гідратацію портландцементу

Згідно з даними [184] поверхня частинок крейди вкрита аморфною формою кремнезему. Адсорбція аморфної форми кремнезему на поверхні карбонатних частинок крейди призводить до перезарядки поверхні, рис. 3.1, це пояснює відмінність електроповерхневих властивостей високодисперсної крейди від інших карбонатних матеріалів. Тому для вивільнення і початку взаємодії карбонатної складової крейди аморфна форма кремнезему повинна бути зв'язана у стійкі продукти.

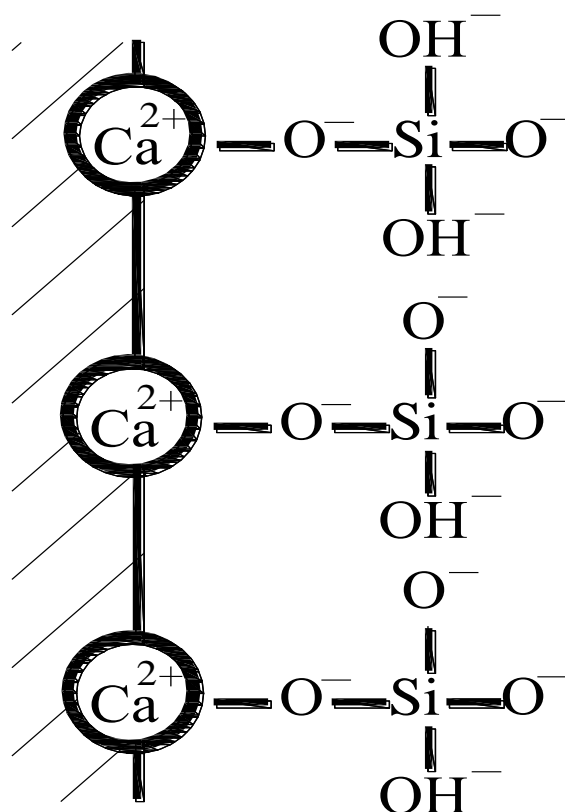


Рис. 3.1. Адсорбція аморфної форми кремнезему на поверхні карбонатних частинок крейди

За даними розрахунку полів стійкості [235] при рН в межах 3-10 основною формою кремнекислоти в розчині є  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0_{\text{aq}}$  (рис 3.2), від рН10 до рН11,7 – іон  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-_{\text{aq}}$ , а від рН12,2 і вище – іони  $\text{HSiO}_4^{3-}_{\text{aq}}$  і  $\text{SiO}_4^{4-}_{\text{aq}}$  (рис. 3.3), це необхідно

враховувати при аналізі реакцій розчинення клінкерних мінералів і утворення гідросилікатів кальцію як безпосередньо з них, так і з мінеральних кремнійвміщуючих добавок і гідроксиду кальцію, що утворюється при гідролізі трьохкальцієвого силікату.

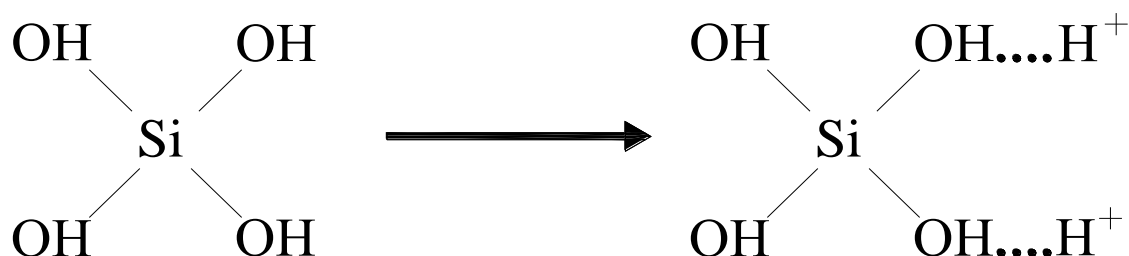


Рис. 3.2. Аморфна форма кремнезему у кислому середовищі – адсорбція іона  $H^+$

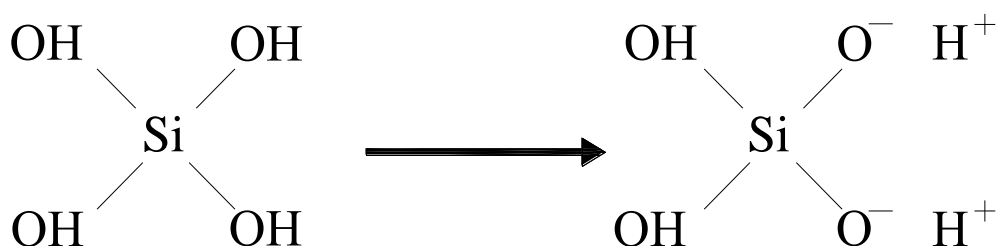


Рис. 3.3. Аморфна форма кремнезему у лужному середовищі – диссоціація

В лужному середовищі цементного розчину аморфна форма кремнезему вступає у взаємодію з гідроксидом кальцію з утворенням низькоосновних гідросилікатів.

### 3.1.3. Вплив суперпластифікаторів на реологічні властивості цементного тіста з добавкою високодисперсної крейди

Крейда – це природний матеріал, що представляє собою суміш часток органічного кальциту (дрібні уламки скелетів або мушлі моллюсків), що мають негативний поверхневий заряд за рахунок наявності аморфної форми кремнезему, і дрібних частинок хомогенного кальциту, що має позитивний поверхневий заряд. Відомо [33, 98], що крейда може виконувати роль пластифікуючої добавки

в цементній системі. Вірогідно це обумовлено від'ємним поверхневим зарядом органічних частинок крейди. Зі схеми, рис. 3.4 видно, що частинки крейди можуть адсорбуватися на позитивно зарядженій поверхні цементних частинок, нейтралізуючи її та перешкоджаючи злипанню.

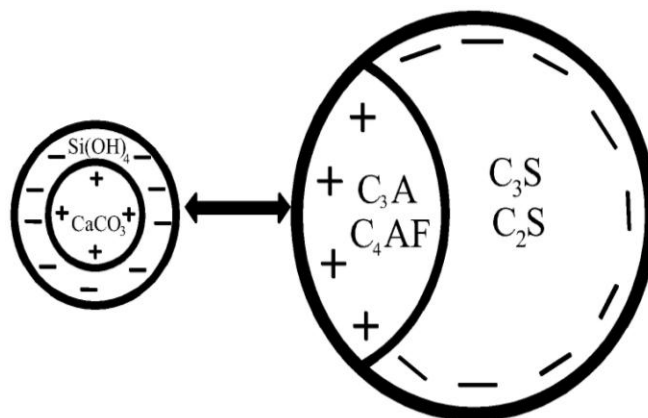


Рис. 3.4. Схема взаємодії органічних частинок крейди і мінералів клінкеру

Однак, якщо враховувати наявність на поверхні хомогенних частинок крейди позитивно заряджених ділянок, то за відсутності пластифікуючої добавки може відбуватися злипання частинок та погіршення технологічних властивостей цементної пасти або бетону (збільшення в'язкості, седиментаційне розшарування суміші). У такому випадку необхідне використання розчинів органічних пластифікаторів на основі поверхнево-активних речовин ПАР, рис. 3.5.

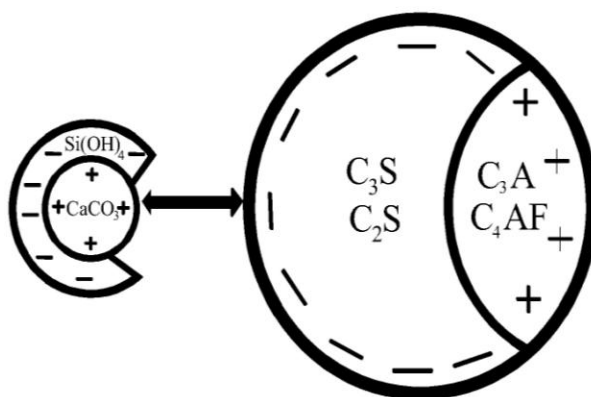


Рис. 3.5. Схема взаємодії частинок крейди і мінералів клінкеру

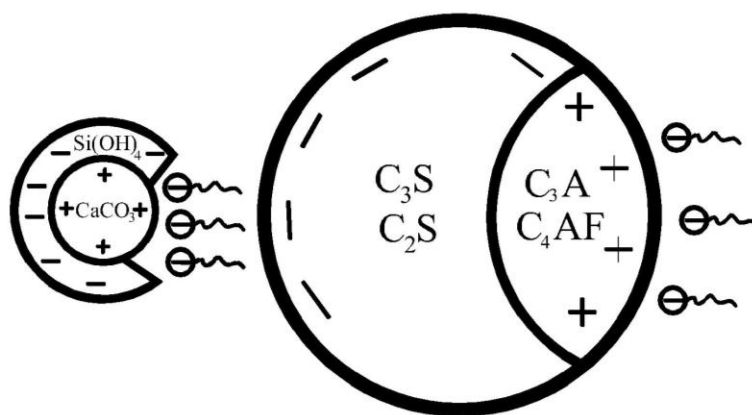


Рис. 3.6. Схема взаємодії частинок крейди і мінералів клінкеру в присутності ПАА

Отже, ефективність використання крейди, як пластифікуючої добавки обмежується величиною питомої площі поверхні, що має негативний поверхневий заряд, тобто наявністю органічних карбонатних частинок крейди з поверхнею вкритою аморфною формою кремнезему. Використання ПАА та адсорбція їх на позитивно заряджених ділянках частинок портландцементу та крейди обумовить пептизацію та зниження вязкості суспензії.

### 3.2. Механізм структуроутворення цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди

Згідно з сучасними поглядами процес формування структури цементного каменю відбувається через розчинення клінкерних мінералів, хімічної взаємодії мінералів з водою і кристалізацію новоутворень, що протікає на межі розділу фаз, тобто на поверхні цементного зерна (гідратація і гідроліз). Результатом цих процесів є утворення складних за складом кристалогідратів.

Оскільки всі реакції відбуваються на поверхні цементного зерна, то і кристалізація новоутворень, як правило, відбувається на поверхні зерна, поступово заповнюючи вільний простір між частинками цементних зерен (простір пор), при цьому формуючи нову структуру цементного каменю.

Враховуючи, що частинки високодисперсної крейди можуть утворювати додаткові центри кристалізації, відповідно відбувається зміна кількісного співвідношення структуроутворюючих і деструктивних факторів в період синтезу міцності цементного каменю і бетону.

Однією з головних особливостей карбонату кальцію є хімічна активність по відношенню до цементу. В цементно-карбонатних композитах роль карбонату кальцію зводиться не тільки до фізичної участі у формування структурних зв'язків, але й до фізико-хімічної взаємодії, що веде до утворення структурних зв'язків в системі. Тому у цементному камені, до складу якого входить карбонат кальцію, можна виділити систему структурних зв'язків, що наведені в табл. 3.4 [235].

Таблиця 3.4.




**Система структурних зв'язків компонентів цементного каменю з високодисперсною крейдою [235]**

Система структурних зв'язків карбонату кальцію	
1. Кальцит – кальцит	Контакти примикання
2. Кальцит – портландит	Епитакційні контакти зростання
Система структурних зв'язків продуктів гідратації портландцементу	
Високоосновні гідросилікати кальцію, низькоосновні гідросилікати кальцію, еtringіт, гідроалюмінати кальцію, гідроалюмоферіти кальцію, портландит	Контакти зростання, примикання, проростання

В цементному камені можливо утворення структурних зв'язків між продуктами гідратації портландцементу і карбонату кальцію, при цьому формування таких зв'язків обумовлено типом цементної крейди (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

**Система структурних зв'язків між карбонатом кальцію і продуктами  
гідратації портландцементу [235]**

Тип цементациї		Взаємодія, що існує	Типи контактів
Контактний тип цементациї		Кальцит – портландит	Контакти примикання
		Портландит – портландит	Епитакційні контакти зростання
		Кальцит – продукти гідратації цементу	Контакти зростання, примикання, проростання
Поровий тип цементациї		Кальцит – продукти гідратації цементу	Контакти зростання, примикання, проростання
Базальтовий тип цементациї		Кальцит – продукти гідратації цементу	Контакти зростання, примикання, проростання

Основними структурними елементами цементного каменю, на думку Плугіна А.М. [9], є:

- кристалічний зросток (пружний каркас цементного каменю), що утворений кристалогідратами, які зрослися один з одним, зокрема з гідроалюмінатами і гідроферитами кальцію, етрінгітом, портландітом і іншими – «цементний камінь»;
- не до кінця прореагованими цементними зернами, що представлені субмікроскопічними зернами гідросульфалюмінатами кальцію розмірами 20 – 30 мкм і більше – «крупний заповнювач»;
- гелева структурна складова, дисперсна фаза яка представлена гідросилікатами кальцію колоїдного ступеня дисперсності, що здатні адсорбційно (фізично) зв'язувати деяку кількість води – «дрібний заповнювач»;
- пори, що представлені переважно у вигляді сполучених між собою тонких капілярів.

На нашу думку, цементний камінь можна представити як «мікробетон» з «плаваючим наповнювачем», тому що «крупного заповнювача» недостатню для створення жорсткого каркасу, тому міцність «мікробетону» не перевищує міцність його розчинної частини – новоутворень [9].

Збільшення кількості крупного заповнювача за рахунок введення сумісного з зернами цементу і продуктами новоутворень полідисперсної мінеральної добавки сприяє створенню жорсткого кристалічного скелету «мікробетону», зростанню його міцності при незмінній концентрації новоутворень.

Щільність, водонепроникність і морозостійкість «мікробетону» багато в чому залежить від капілярної пористості, тому розмір капілярних пор повинен знаходитися у межах 0,1-10 мкм і досяжні для води.

Оцінюючи зерновий склад «мікробетону», неважко помітити, що серед його складових практична відсутня фракція від 1 до 10 мкм, тому зерна цементу такого розміру, що складаються в основному з  $C_3S$  і  $C_3A$  як найбільш м'яких мінералів, повністю гідратують на протязі перших 28 діб.

Дисперсний склад крейди, що отримана за технологією мокрого збагачення, за даними Пауса К.Ф. і І.С. Євтушенко [180], наведені в табл. 3.6.



Таблиця 3.6

## Дисперсний склад відмученої крейди [180]

Розмір частинок, мкм	Склад, у % для зразків	
	№ 1	№ 2
>20	1,0	2,0
10-20	5,5	8,5
8-10	2,0	1,0
6-8	4,5	6,0
4-6	10,5	9,0
2-4	34,0	19,0
0-2	41,0	55,0

Для оцінки зернового складу крейду був побудований графік за даними таблиці 3.6, поєднуємо його з областю оптимального зернового складу дрібного заповнювача в бетоні (рис. 3.7) [180].

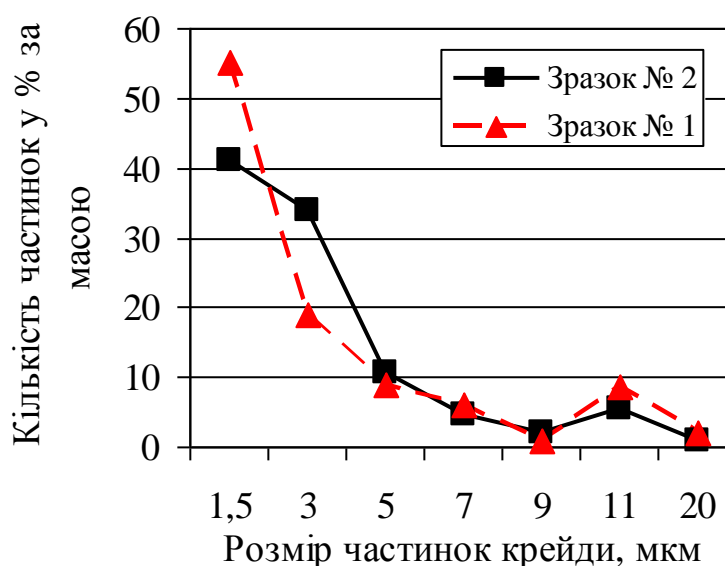


Рис. 3.7. Графік розподілу зернового складу частинок дисперсної крейди

Згідно з графіком розмір частинок високодисперсної крейди відповідає оптимальному складу дрібного заповнювача (піску).

Розмір частинок можна порівняти з розміром капілярів цементного каменю, тому значна частина об'єму капілярних пор може бути заповнена кальцитом, який погано розчиняється у воді, що підвищить щільність і знизить проникність цементного каменю. Оскільки об'єм капілярних пор звичайно не перевищує 40 %, тому для їх наповнення загальний об'єм в'язучого може збільшитися за рахунок дисперсної крейди не більше ніж на 40 %.

Оскільки, крейда виконує роль «дрібного заповнювача» в складі «мікробетону» за умовою відповідності розподілу частинок за фракцією області оптимальних значень, що допустимі для бетонів.

В [11] запропонований спосіб визначення складу водонепроникного низькодеформативного бетону з мінеральними добавками із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювача  $\alpha$  і  $\mu$  та водоцементного відношення В/Ц.

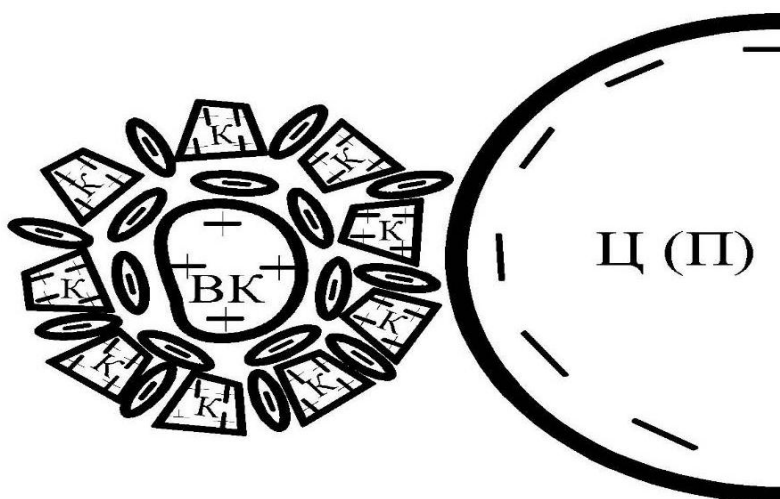


Рис. 3.8. Схема формування структури цементного каменю в присутності добавки високодисперсної крейди

Розмір частинок високодисперсної крейди можна порівняти з розміром капілярів цементного каменю, тому додавання їх сприяє утворенню більш щільної структури, коли карбонатні частинки, які погано розчиняються у воді, заповнюють капіляри цементного каменю, що підвищує щільність і знижує проникність бетону, рис.3.9.

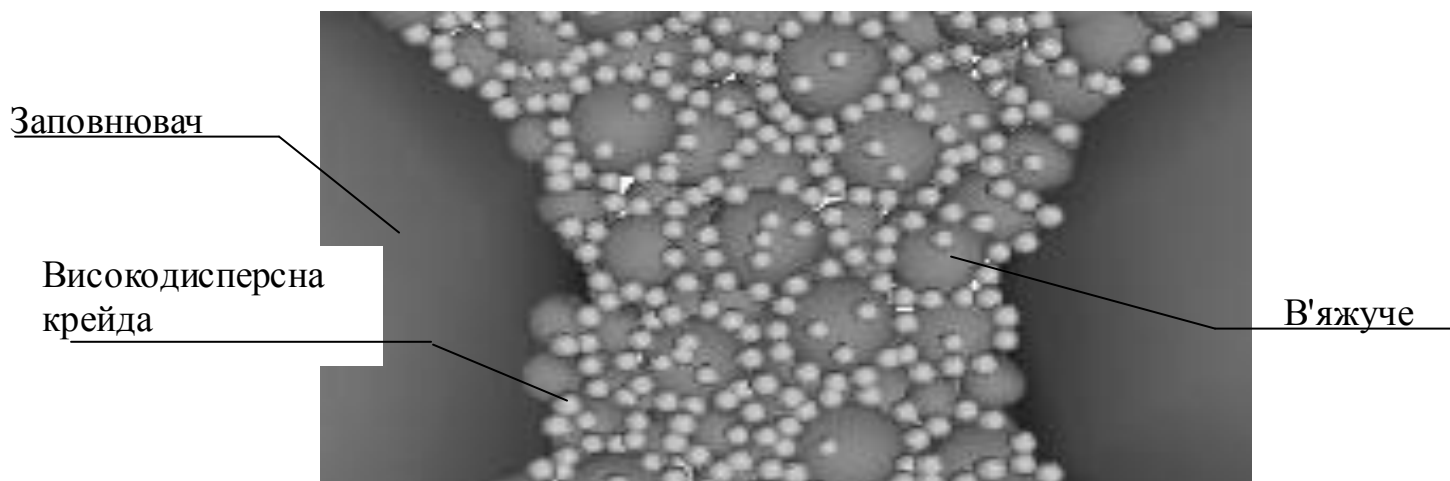


Рис. 3.9. Просторово-структурна схема розміщення частинок цементу та високодисперсної крейди

Оскільки об'єм капілярних пор звичайно не перевищує 40 %, тому для їх наповнення загальний об'єм в'язучого може збільшитися за рахунок дисперсної крейди не більше ніж на 40 %.

### 3.3. Експериментальні дослідження структуроутворення цементного каменю під дією високодисперсної крейди

Для дослідження характеру взаємодії добавки високодисперсної крейди з мінералами портландцементу і продуктами їх гідратації були виготовлені зразки, що складались з клінкерних мінералів і високодисперсної крейди з різним співвідношенням компонентів. Досліджувались зразки гідратованих сумішей:

1 –  $C_3A + C_3S + \text{гіпс}$  (0,5:9:0,5)

2 –  $C_3A + C_3S + \text{гіпс} + \text{крейда}$  (1:7,5:0,5:1)

3 –  $C_3A + C_3S + \text{гіпс} + \text{крейда}$  (1:6,5:0,5:2)

4 –  $C_3A + \text{гіпс} + \text{крейда} + \text{CaO}$  (5:0,5:3:1,5)

5 –  $C_3A + C_3S + \text{крейда}$  (0,7:5,3:4)

### 3.3.1. Дослідження цементного каменю за допомогою ІЧ-спектроскопії

Структурні перетворення, що відбуваються в процесі структуроутворення цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди досліджували методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧС).

Аналіз спектрів (рис. 3.9–3.13) проводився як на якісному, так і на кількісному рівні шляхом порівняння ІЧ-спектрів сумішей з еталонними спектрами вихідних компонентів.

В ІЧ-спектрі зразку №1 (рис. 3.9) спостерігаються смуги валентних коливань Si-O-Si в інтервалі частот 470÷530  $\text{см}^{-1}$ , що пов'язане з внутрішніми деформаційними валентними коливаннями складного аніону і смуги 900  $\text{см}^{-1}$ , що характерні для аліту.

Смуги поглинання 720  $\text{см}^{-1}$  відповідають коливанням алюмінію в октаедричних координаціях  $[\text{AlO}_6]$  і тетраедричних координаціях у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що обумовлено деформаційними коливаннями тетраедра  $\text{AlO}_4^-$ . Смуги з максимумами при 970  $\text{см}^{-1}$  обумовлені деформаційними коливаннями Si-O-Si з тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , що свідчить про утворення гідросилікатів.

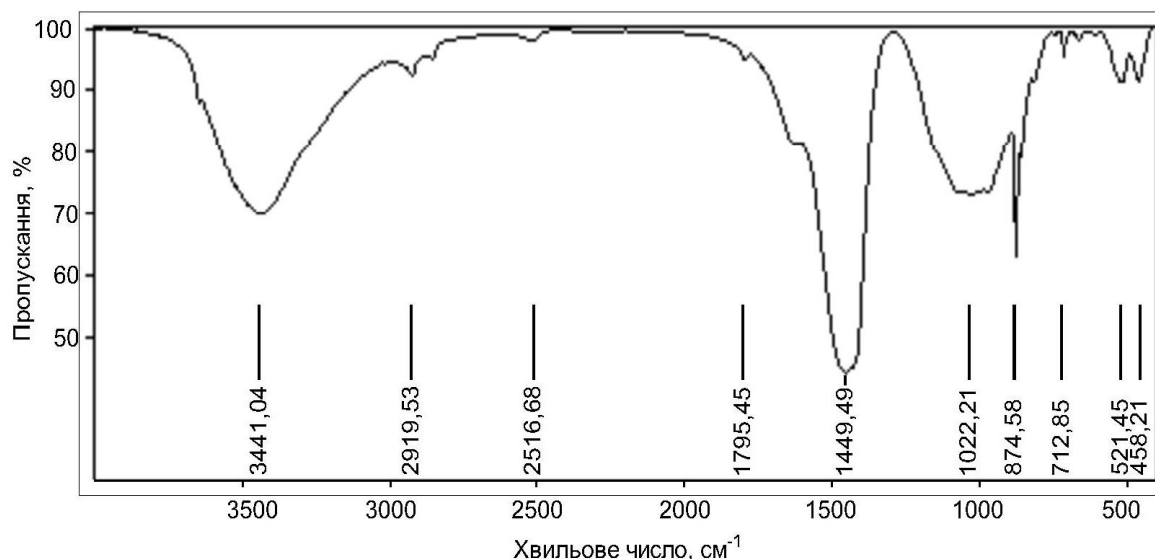


Рис. 3.9 ІЧ-спектр зразку гідратованої суміші  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}$

Збільшення поглинання в області хвильового числа  $1490\text{ см}^{-1}$  пояснюється присутністю карбонатів  $[\text{CO}_3]^{2-}$  і вказує на початок формування гідрокарбоалюмінатів кальцію. Дублет смуг поглинання  $3420\text{ см}^{-1}$  показує присутність полуводного гіпсу. Всі зміни в спектрі свідчать щодо руйнувань зв'язків Si-O і Ca-O в процесі взаємодії складових  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}$  з водою.

В області валентних коливань OH-груп смуга при  $3660\text{ см}^{-1}$  відноситься до кубічного гідроалюмінату кальцію  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , кількість якого не значна, а решта належить OH-груп гіббситу  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і молекулярної води Н - О - Н.

Дослідження ІЧ-спектрів зразків з добавкою 10% і 20% крейди показали наявність інтенсивних широких смуг поглинання  $1480\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+10\% \text{ крейди}$ ) і  $1460\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+20\% \text{ крейди}$ ), що характеризує присутність карбонату кальцію, а наявність гексагональної сингонії свідчить про утворення кристалів гідрокарбоалюмінату кальцію  $\text{C}_3\text{A}\times\text{CaCO}_3\times 12\text{H}_2\text{O}$ , що свідчить про високу адсорбційну здатність високодисперсної крейди і говорить про наявність гідроксильного покриву на частинках в'язучого (рис. 3.10, 3.11).

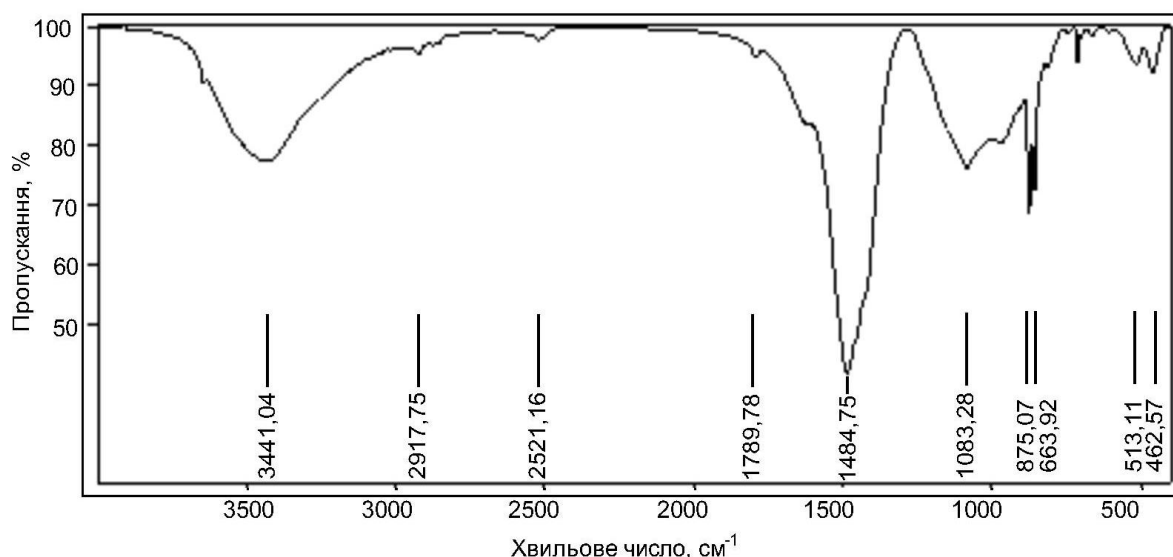


Рис. 3.10. ІЧ-спектр зразку гідратованої суміші  $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+\text{крейда}$

Більш вузькі смуги поглинання  $730\text{ см}^{-1}$  гідратованої суміші  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+10\% \text{ крейди}$  і  $710\text{ см}^{-1}$  гідратованої суміші

$C_3A+C_3S$ +гіпс+20 % крейди обумовлені деформаційними коливаннями тетраедра  $AlO_4^-$ , що веде до утворення гексагональних гідроалюмінатів.

Зникнення смуг в області  $550-560\text{ см}^{-1}$  свідчить про формування силікатів кальцію, структура яких представлена ізольованими тетраедрами  $[SiO_4]^{4-}$ , тобто ортосилікатами. Вузькі смуги поглинання  $850, 880, 890\text{ см}^{-1}$  ( $C_3A+C_3S$ +гіпс+10 % крейди) і  $870\text{ см}^{-1}$  ( $C_3A+C_3S$ +гіпс+20 % крейди) вказує на присутність карбонатних груп  $[CO_3]^{2-}$ , при цьому можна стверджувати також що відбувається утворення гідрокарбоалюмінату кальцію.

Смуги поглинання  $980-1100\text{ см}^{-1}$  ( $C_3A+C_3S$ +гіпс+10 % крейди) відносяться до валентних коливань  $Si-O$  і  $Si-O-Al^{IV}$ , що відповідає змішаним складним комбінаціям зв'язків і веде до утворення подвійних сполук – алюмосилікатів кальцію.

Присутність вузької смуги поглинання у зразку  $C_3A+C_3S$ +гіпс+10 % крейди  $1640\text{ см}^{-1}$ , а також вузькі смуги поглинання  $3450\text{ см}^{-1}$ ,  $3540\text{ см}^{-1}$  свідчать про наявність гідрокарбоалюміната кальцію (ГКАК).

Смуга поглинання  $1620\text{ см}^{-1}$  для зразку гідратованої суміші  $C_3A+C_3S$ +гіпс+20 % крейди свідчить щодо приступності незначної кількості гідрокарбоалюмінату кальцію (ГКАК), а слаборельєфна лінія в області частот  $3000-3440\text{ см}^{-1}$  свідчить про початок перекристалізації гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу  $C_4AH_{13-19}$ , смуга поглинання  $3460\text{ см}^{-1}$  характеризує утворення силікату типу CSH.

Смуга поглинання  $3660\text{ см}^{-1}$  належить до валентних коливань ОН-груп гідроксиду кальцію або кубічного  $C_3AH_6$ , кількість якого таке, ж як і в зразку  $C_3A+C_3S$ +гіпс.

Аналіз ІЧ-спектрів зразків  $C_3A$ +гіпс+30% крейди+СаО і  $C_3A+C_3S$ +40% крейди показали багато схожих показників (рис. 3.12, 3.13).

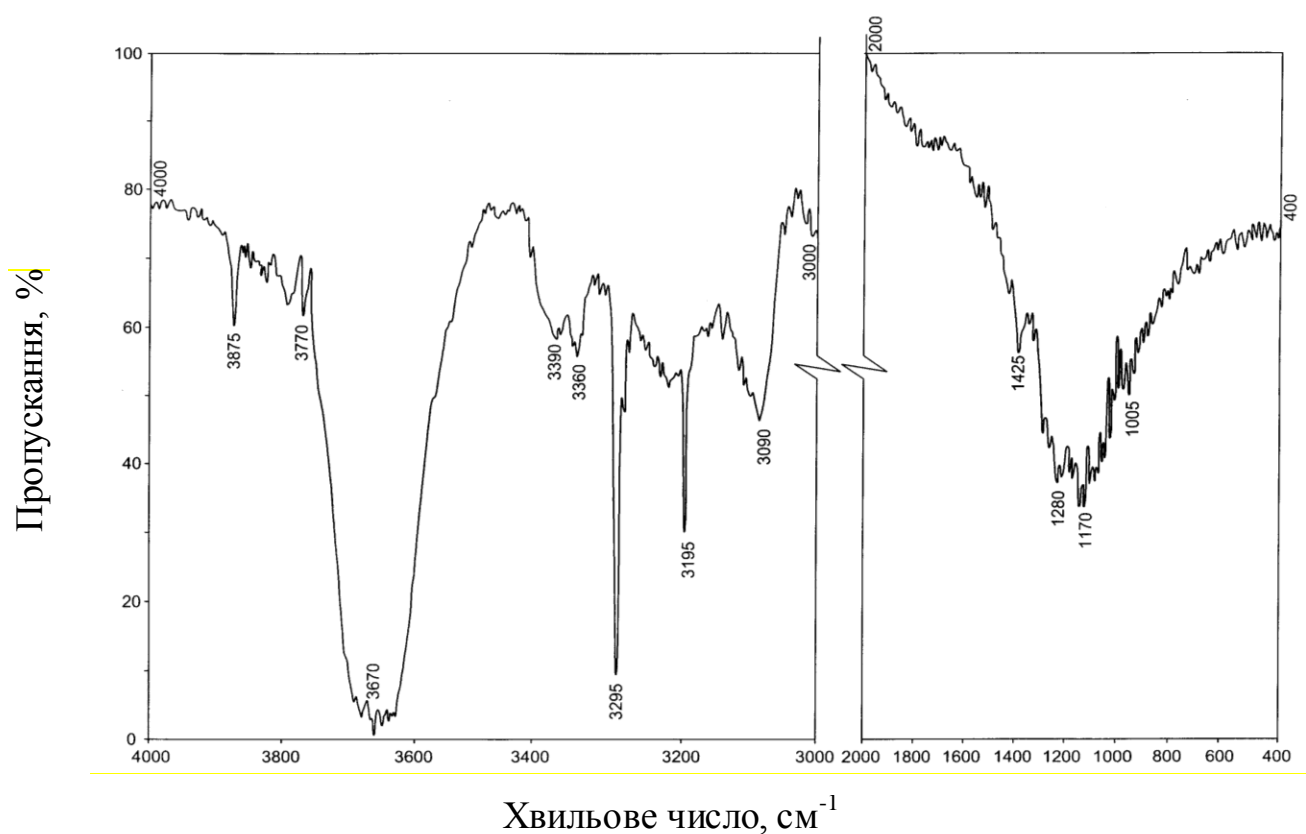


Рис. 3.12. ІЧ-спектр зразку гідратованої суміші  $\text{C}_3\text{A} + \text{гіпс} + 30\% \text{ крейди} + \text{CaO}$

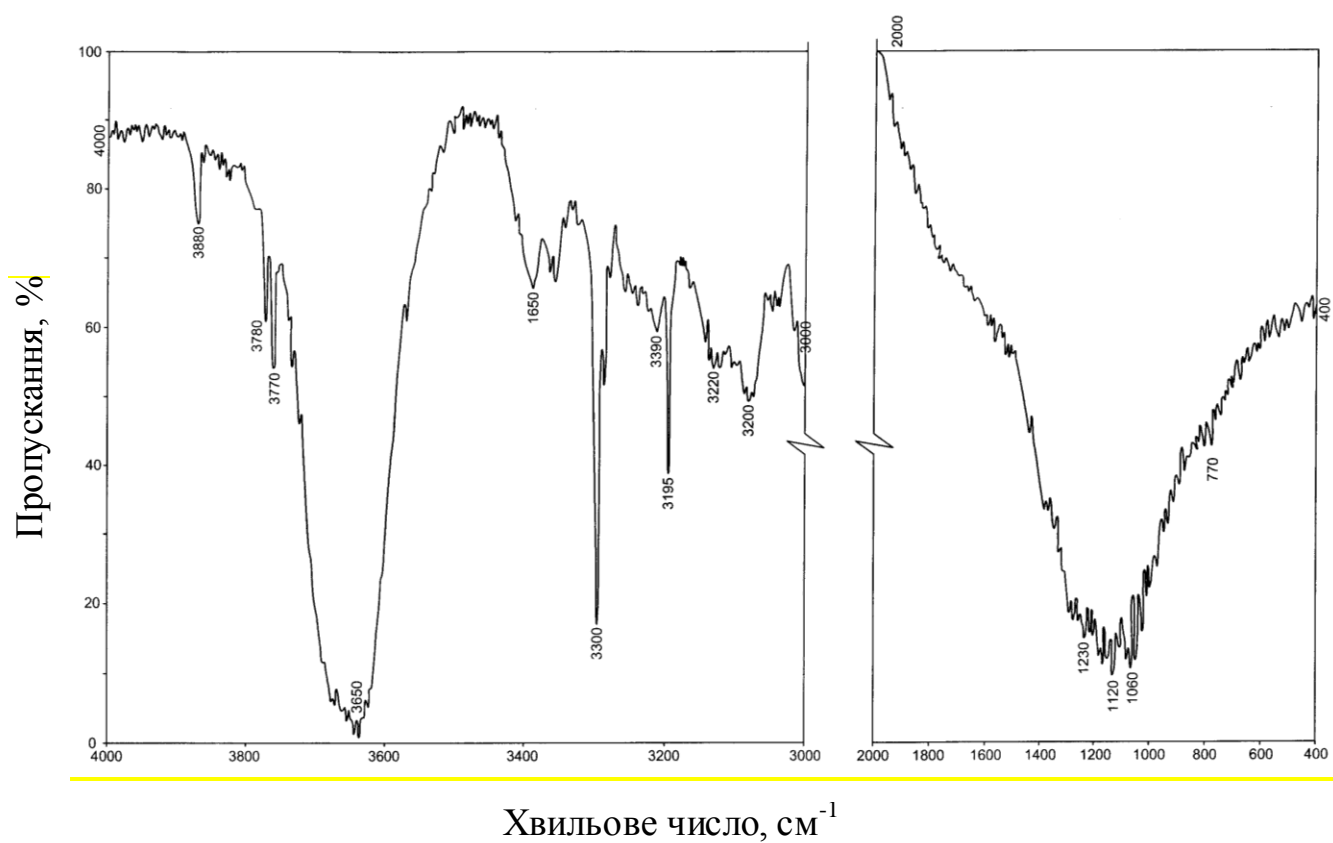


Рис. 3.13. ІЧ-спектр зразку гідратованої суміші  $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{S} + 40\% \text{ крейди}$

Вузькі смуги поглинання  $1060 - 1230 \text{ cm}^{-1}$  мають алюмінати, алюмоферіти, що обумовлено деформаційними коливаннями тетраедра  $\text{AlO}_4^-$ .

Відсутність смуг  $1620 \text{ cm}^{-1}$  і  $1640 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про посилення водневих зв'язків з гідроксильними групами, а поява смуги поглинання  $1120 \text{ cm}^{-1}$  характеризує з'єднання  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_4$ , що свідчить про коливання алюмосилікатних тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і активізує розчинення алюмінатних фаз, що веде до прискорення гідратації цементу.

Додавання  $\text{CaO}$  у зразок  $\text{C}_3\text{A}+\text{гіпс}+30\% \text{ крейди}+\text{CaO}$  характеризує відсутністю смуг поглинання в діапазоні  $1470\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про відсутність гідрокарбоалюмінату кальцію, а в твердій композиції  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  не виявлено, незважаючи на присутність оксиду кальцію в початковому зразку.

Дослідження ІЧ-спектрів зразків  $\text{C}_3\text{A}+\text{гіпс}+30\% \text{ крейди}+\text{CaO}$  і  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+40\% \text{ крейди}$  свідчать про присутність інтенсивних широких смуг поглинання  $3650 \text{ cm}^{-1}$  і  $3670 \text{ cm}^{-1}$ , вузьких смуг  $3195 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3295 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3330 \text{ cm}^{-1}$ , що характерно для утворення кубічного  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , який утворився в результаті перекристалізації гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу  $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$ .

Характерним для ІЧ-спектрів зразків  $\text{C}_3\text{A}+\text{гіпс}+30\% \text{ крейди}+\text{CaO}$  і  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+40\% \text{ крейда}$  є зменшення інтенсивності смуг порівняно зі зразками  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+10\% \text{ крейда}$  і  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_3\text{S}+\text{гіпс}+20\% \text{ крейда}$ , що відповідають валентним і деформаційним коливанням води.

Проведені дослідження показали, що при гідратації  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  в присутності високодисперсної крейди у різному відсотковому співвідношенні були виявлені комплексні сполуки гідрокарбоалюмінату кальцію. Виявлено тверді розчини алюмосилікатних фаз, а також низькоосновні гідросилікати кальцію [236-239].

### 3.3.2. Рентгенографічні дослідження цементного каменю

Характеристики рентгенівських спектрів для ідентифікації продуктів твердіння прийняті за даними [202], де міжплощинні відстані наведені в Å до третього знаку після коми.



За даними, що наведені на рис. 3.14 для зразку  $C_3A+C_3S$ +гіпс присутні дифракційні максимуми, що характерні для непрореагованого аліту, гідросилікатів кальцію та портландиту  $Ca(OH)_2$ , а також невелика кількість карбонатів кальцію (рис. 3.14).

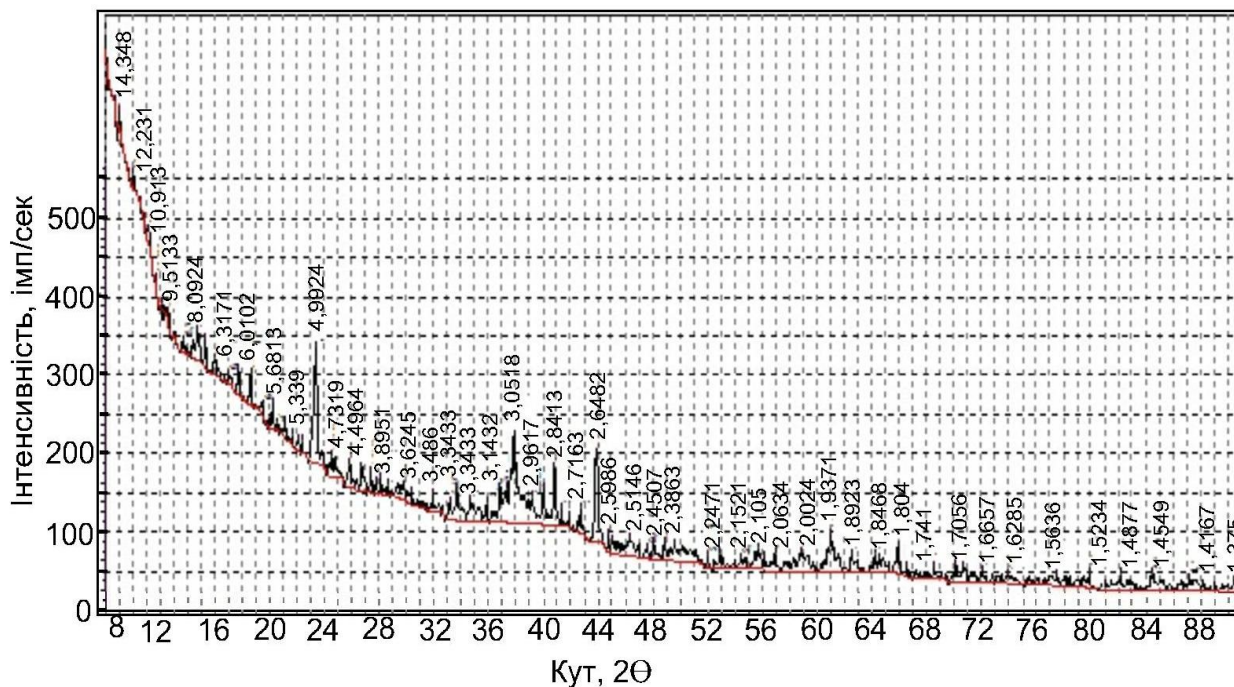


Рис. 3.14 Рентгенограма зразку гідратованої суміші  $C_3A+C_3S$ +гіпс

На рентгенограмах зразків, що містять добавку високодисперсної крейди в кількості 10 %–40 %, рис. 3.15– 3.18, присутній повний набір дифракційних ліній (максимумів) кальциту (3,86; 3,04; 2,85; 2,50; 2,29; 2,09; 1,94; 1,878 ; 1,627; 1,604; 1,524; 1,474; 1,437; 1,420 Å і т.д.), а також дифракційні лінії портландиту  $Ca(OH)_2$  (4,92; 3,11; 2,63; 1,934; 1,798; 1,687; 1,547; 1,484; 1,450 Å і ін.).

На рентгенограмі зразку  $C_3A+C_3S$ +гіпс+10 % крейди з'являються дифракційні максимуми, що відповідають гідрокарбоалюмінату кальцію  $C_3A \times CaCO_3 \times 12H_2O$ , утворення якого обумовлено взаємодією  $C_3A$  із  $CaCO_3$  крейди.

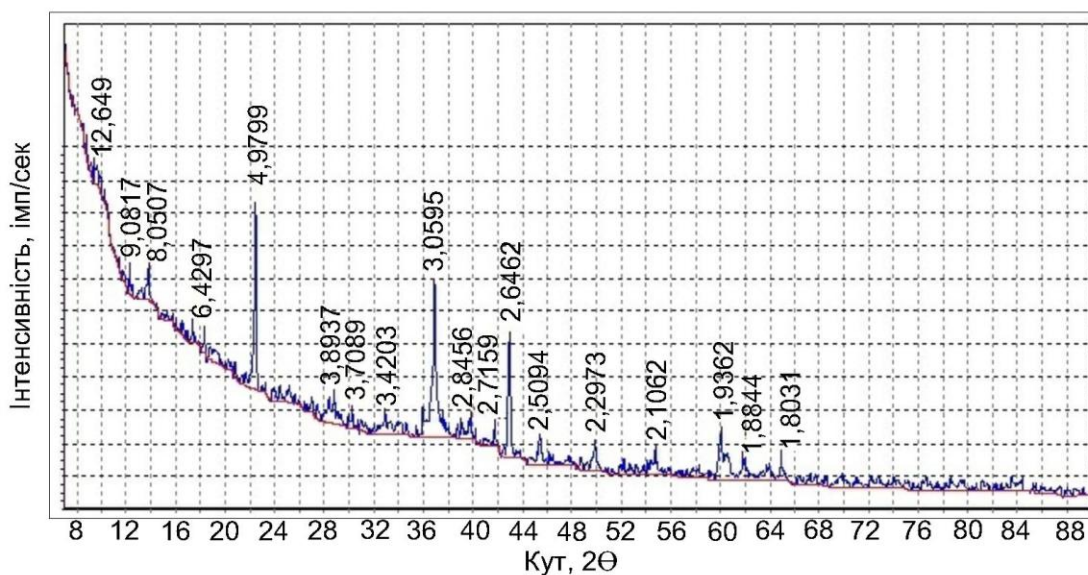


Рис. 3.15 Рентгенограма зразку гідратованої суміші  
 $C_3A+C_3S$ +гіпс+10% крейди

За даними рентгенограми на рис. 3.16 для гідратованої суміші  $C_3A+C_3S$ +гіпс+20 % крейди характерно зменшення кристалів гідрокарбоалюмінату кальцію і початок утворення гідрооксидів кальцію.

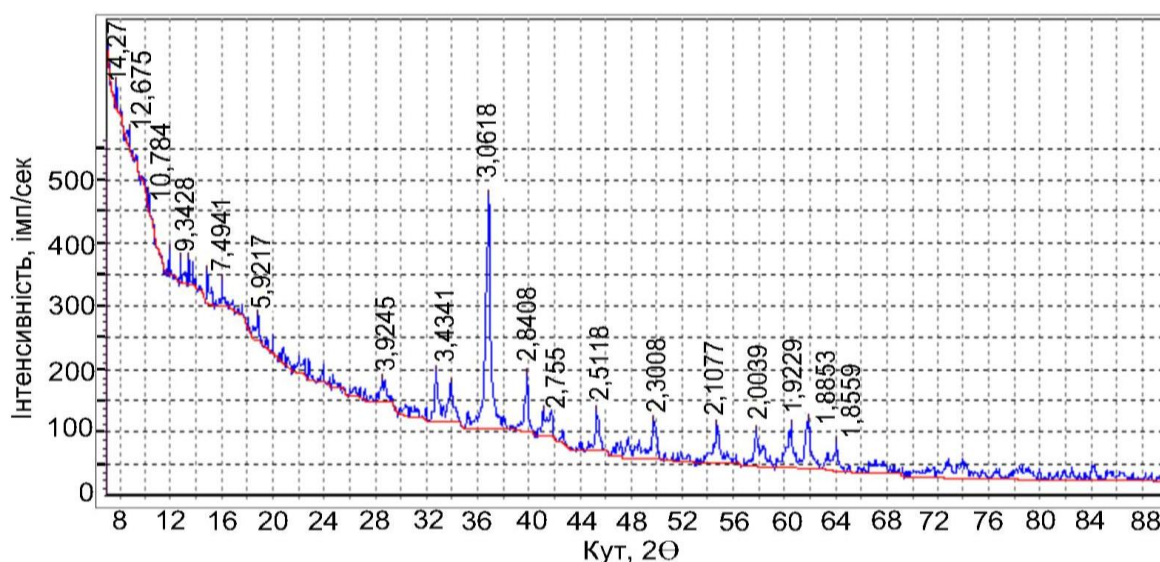


Рис. 3.16. Рентгенограма зразку  $C_3A+C_3S$ +гіпс+20 % крейди

На рентгенограммах зразків (рис. 3.17, 3.18), що не містять  $C_3S$  (зразок  $C_3A$ +гіпс+30 % крейда+СаО) відсутні лінії, характерні для портландиту і

гідросилікатів. Наявні лінії гідрокарбоалюмінатів, а також лінії, що характерні для вихідних мінералів сумішей.

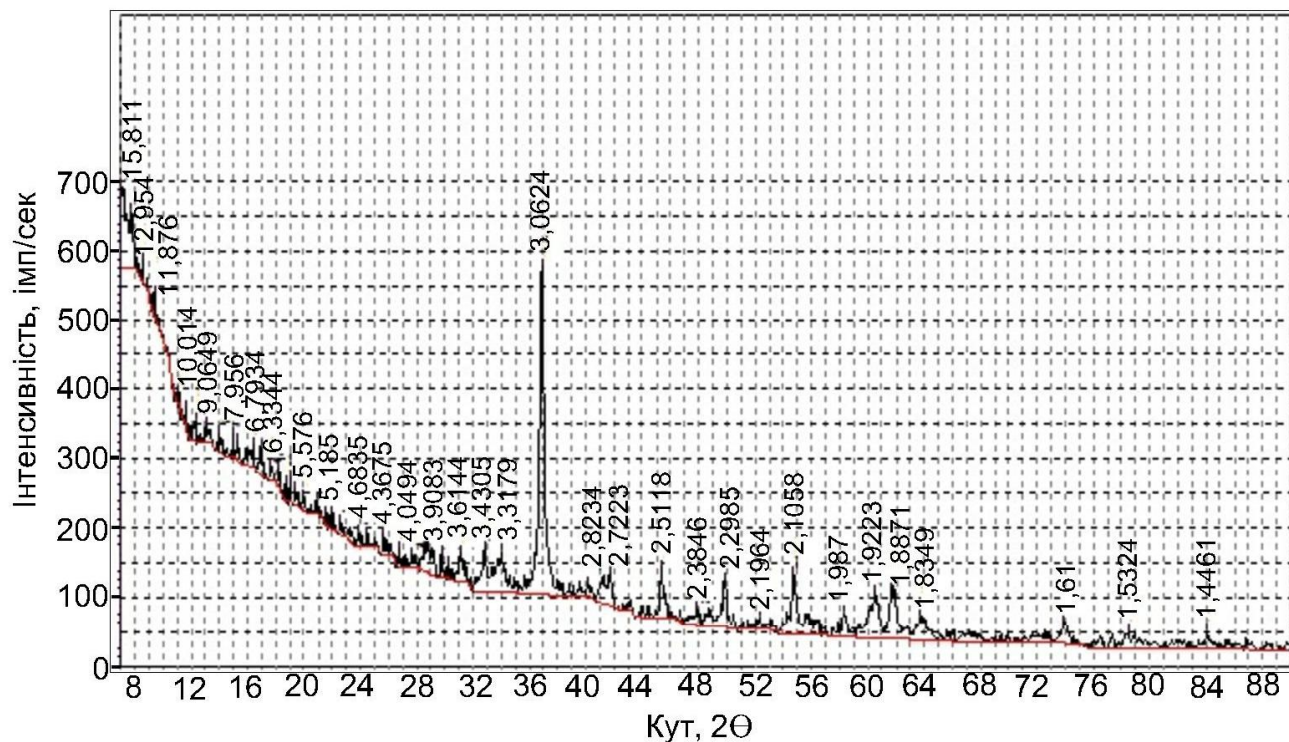


Рис. 3.17. Рентгенограма зразку гідратованої суміші  $C_3A + CaO + \text{гіпс} + 30\% \text{ крейди}$

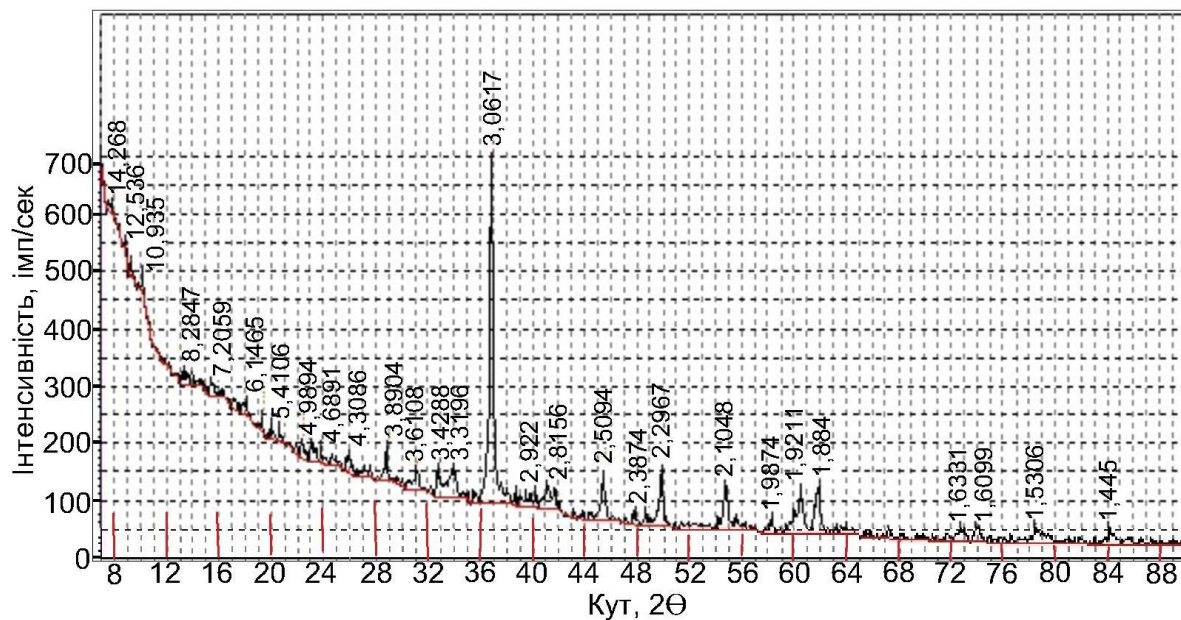


Рис. 3.18. Рентгенограма зразку гідратованої суміші  $C_3A + C_3S + 40\% \text{ крейди}$

Таким чином, згідно з даними рентгенофазового аналізу можна зробити висновок, що присутність добавки високодисперсної крейди в цементному камені змінює фазовий склад гідратних новоутворень. В результаті рентгенофазового аналізу встановлено, що введення карбонатвмісної мінеральної добавки у вигляді високодисперсної крейди підвищує вміст кальциту в цементному камені, сприяє утворенню гідрокарбоалюміната кальцію, близького за структурою до еtringіта, але уповільнює утворення самого еtringіту, сприяє кращій кристалізації низькоосновних тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію типу CSH (B), дифракційні лінії яких фіксуються на рентгенограмі [247].

### **3.3.3. Дослідження цементного каменю за допомогою електронної мікроскопії**

Мікроскопічні дослідження використовуються для вивчення структури зразків цементного каменю з додаванням високодисперсної крейди. Дослідження структури цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди за допомогою растрової електронної мікроскопії показали наступне.

Структура зразка  $C_3A + C_3S + \text{гіпс} + 10\%$  крейди є достатньо щільна, в якій пори, що заповнені повітрям, мають різний розмір та розташовані нерівномірно. При цьому можна спостерігати наявність окремих мушлів мікроорганізмів тваринного походження (рис. 3.19). Структура зразків, що складаються з гідратованих  $C_3A$ ,  $C_3S$ , гіпсу та високодисперсної крейди досить схожа. В структурі наявні кристали портландиту – таблитчасті кристали, що наростали шарами, еtringіту та гідрокарбоалюмінату кальцію, що мають досить схожу форму – тонкі голковидні кристали, а також астроподібні кристали низькоосновних гідросилікатів кальцію, рис. 3.20.

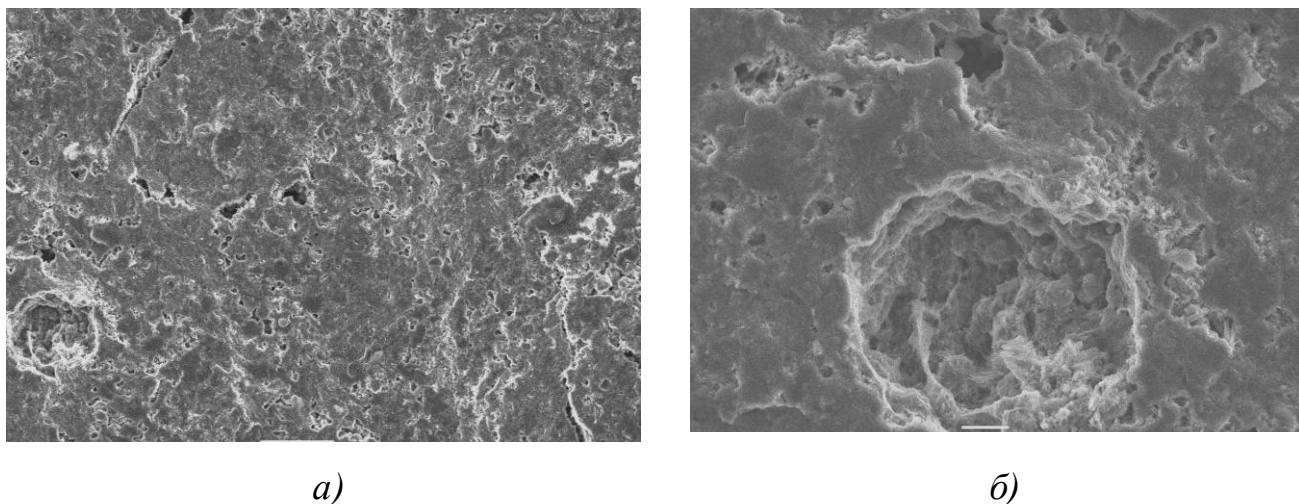


Рис. 3.19. Мікроструктура цементного каменю, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою при збільшенні а)  $\times 300$ ; б)  $\times 1000$

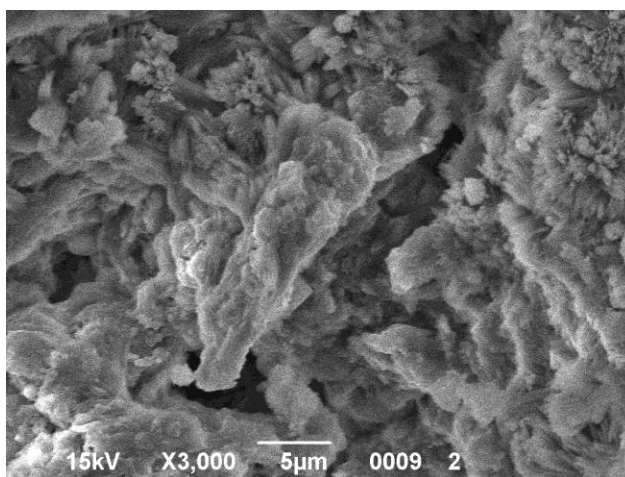


Рис. 3.20. Мікроструктура цементного каменю зразку, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою при збільшенні  $\times 3000$

Структура зразків, модифікованих добавкою високодисперсної крейди у кількості 20 % і 30 % відповідно, щільні, відрізняються зменшенням кількості пор, але у зразку, модифікованого 30 % крейди структура більш рихла (рис. 3.21, 3.22). При цьому частинки цементу вкриті шаром новоутворень, що виниклі під час процесу гідrataції [237].

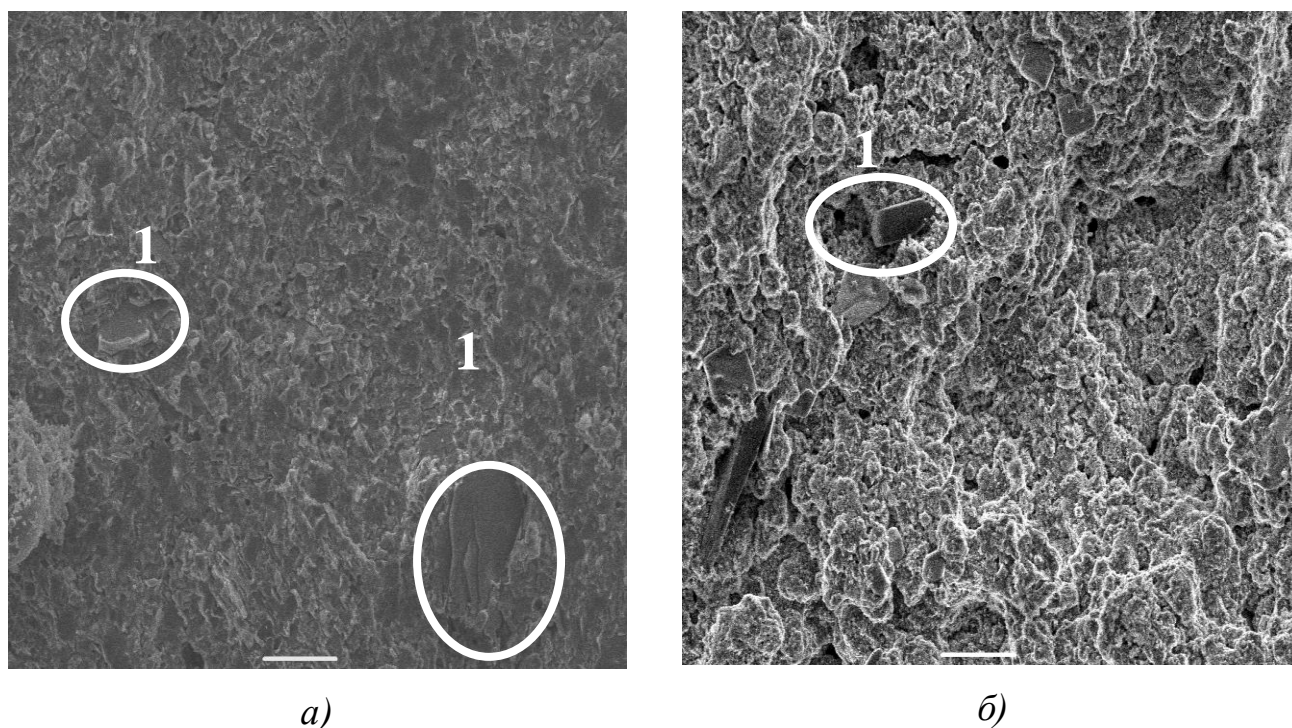


Рис. 3.21. Мікроструктура цементного каменю при збільшенні  $\times 300$

а) склад з добавкою 20 %; б) склад з добавкою 30 %; 1 – пластинки з нерівними краями

У структурі зразків, що складаються з  $C_3A$  і крейди присутні гідрокарбоалюміната кальцію – короткі голчасті кристали і лусочки, а також явно виражені частинки крейди, що не вступили у взаємодію. За даними [184, 241] поверхня часток крейди вкрита аморфною формою кремнезему, тому для взаємодії з алюмінатом кальцію необхідно вивільнити карбонатну складову крейди, тобто до початку утворення гідрокарбоалюміната кальцію поверхнева кремнекислота крейди повинна провзаємодіяти з гідросилікатом кальцію рідкої фази цементного каменю.

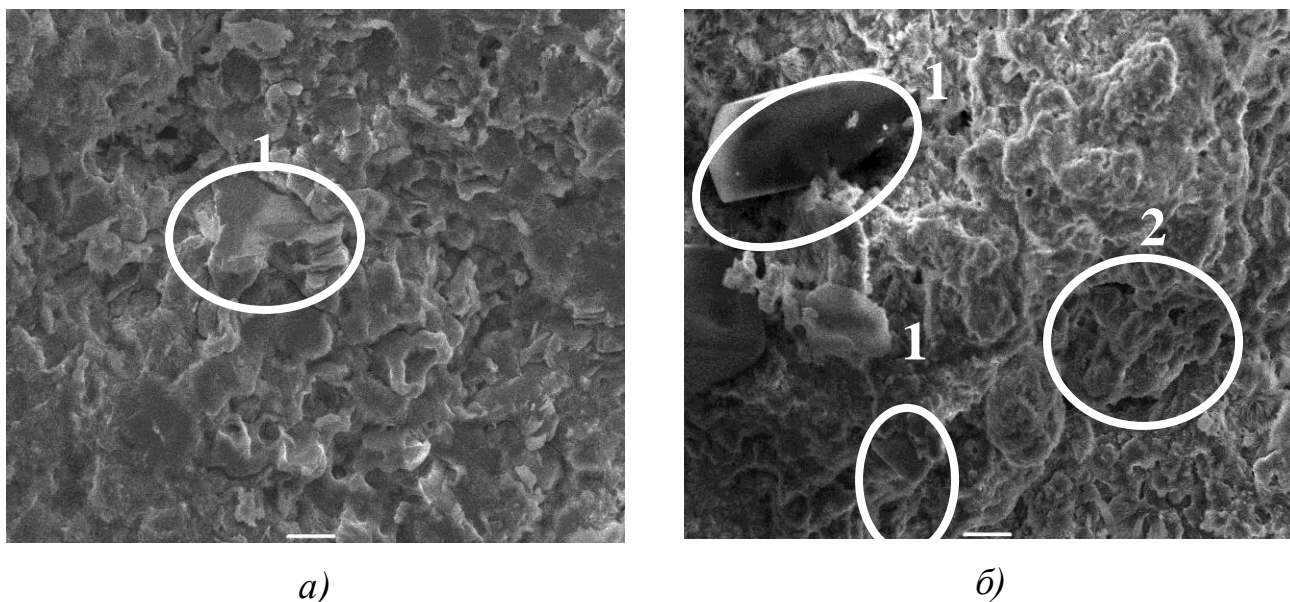


Рис. 3.22. Мікроструктура цементного каменю при збільшенні  $\times 1000$

а) зразок склад з добавкою 20 %; б) склад з добавкою 30 %;

1 – пластинки з нерівними краями; 2 – лусочки

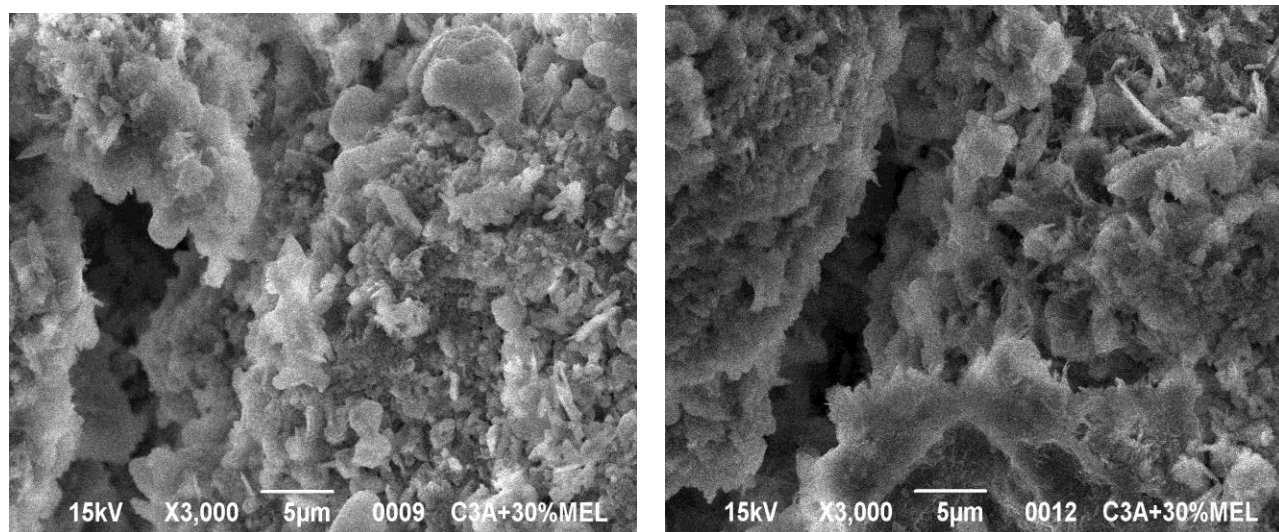


Рис. 3.23. Мікроструктура цементного каменю зразку, модифікований 30 %  
високодисперсної крейди при збільшенні  $\times 3000$

Новоутворення розташовані шарами на поверхні цементних частинок, що сформовані у вигляді пластинок з нерівними краями та лусочок, які внаслідок їх слабкої закристалізованості адсорбуються на поверхні. Товщина пластинок та лусочок становить 2 – 3 нм, вони формують структуру, яка походить на структуру

природного мінералу – торембориту. Пластинки та лусочки формують окремі блоки, що дозволяє створити більш щільну структуру (рис. 3.23).

На електронних знімках зразку, модифікований 20 % високодисперсної крейди, встановлено, що добавка високодисперсної крейди сприяє утворенню шестигранних гексагональних пластин, що представлені гідрокарбоалюмінатом кальцію типу  $3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{CaCO}_3\times 10\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 3\text{CaCO}_3\times 31\text{H}_2\text{O}$ , який заповнює порожнечу між частинками цементу та збільшує щільність упаковки і веде до збільшення щільності зразків (рис. 3.20).

Розміри пластинок гідрокарбоалюмінатів більше, ніж гідросилікатів, що дозволяє створювати каркас гідратної структури. Утворені пластинки мають розмір 0,1–0,3 мкм і можуть об'єднуватися у більш великі конгломерати. Гексагональні пластини утворюються на внутрішній поверхні пори, а саме у центрі її, при цьому з усіх боків вони оточені голковими кристалами портландиту, а потім відбувається переміщення цих кристалів у бік її поверхні. Перекристалізація призматичних кристалів гідроксиду кальцію у гексагональні пластинки, які заповнюють вільний простір між зернами цементу, відбувається у рідкій фазі.

Утворення щільної структури пов'язано з тим, що під дією високодисперсної крейди утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію, які мають високі ковалентні зв'язки, що створює умови для створення бетонів з високими показниками водонепроникності і корозійної стійкості.

На збільшеному фрагменті зразку, модифікованого 20 % і 30 % високодисперсної крейди, встановлено, що утворення еtringіту  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\times 3\text{CaSO}_4\times 32\text{H}_2\text{O}$ , що формується на зовнішній структурі у розчині, який насичений гідроксидами кальцію, і осідає на поверхні  $\text{C}_3\text{A}$ . Еtringіт має вигляд голкоподібних кристалів (рис. 3.21, 3.22, 3.23).

Утворення рихлості структури зразку, модифікованого 30 % високодисперсної крейди, можна пояснити появою нестійких гідратів типу  $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\times 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) та  $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\times 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{AH}_6$ ), в складі яких



переважають кальцій кисневі іонні зв'язки, що веде до зменшення показників міцності.

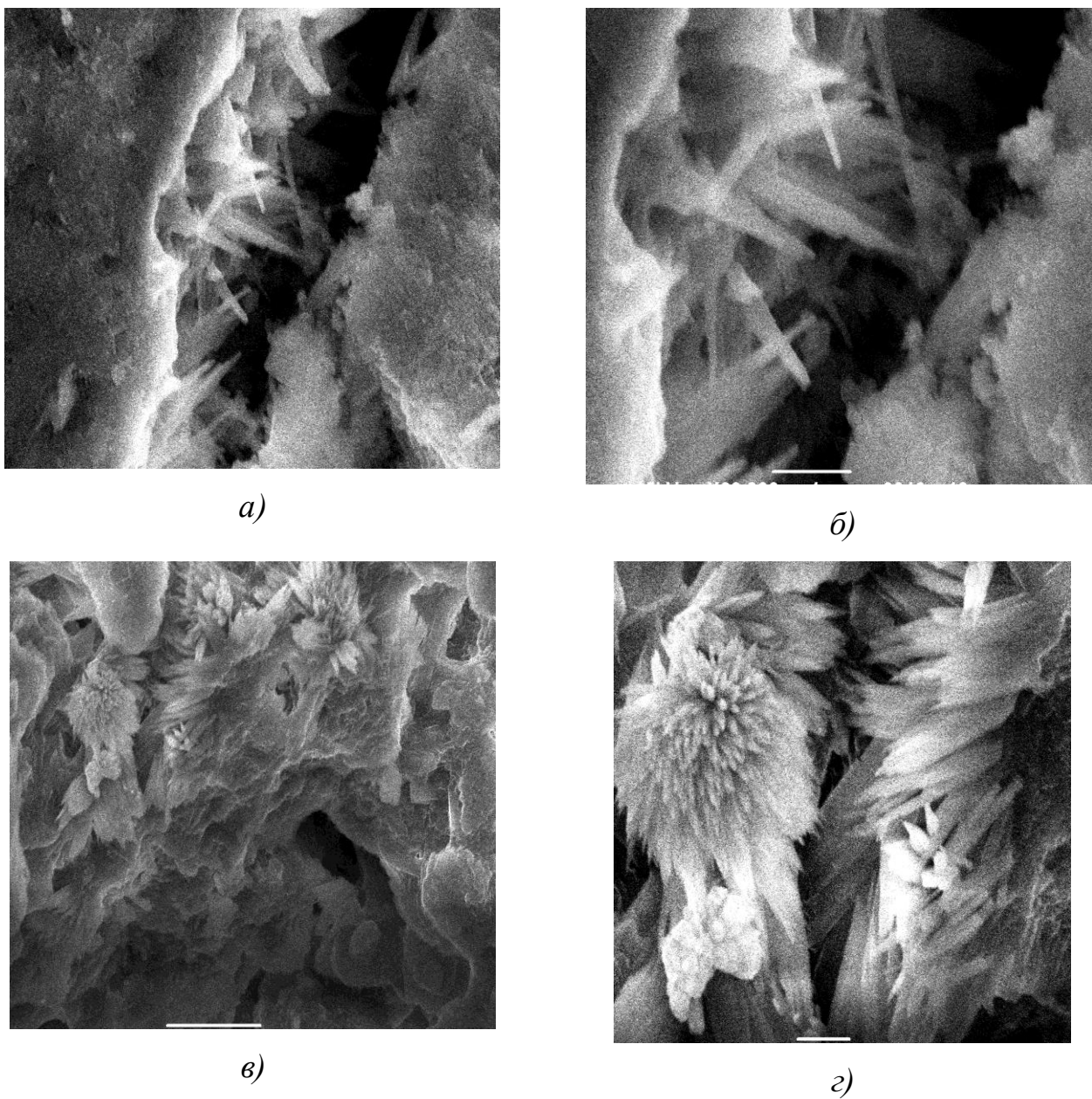


Рис. 3.24. Мікроструктура цементного каменю при збільшенні :  
 а)  $\times 10000$  склад з добавкою 20 %; б)  $\times 20000$  склад з добавкою 30 %;  
 в)  $\times 10000$  склад з добавкою 40 %; г)  $\times 20000$  склад з добавкою 40 %;

Проведені дослідження підтверджують, що високодисперсна крейда суттєво впливає на мікроструктуру цементного каменю. Утворення гідрокарбоалюмінату кальцію та низько основних гідросилікатів сприяє утворенню щільної мікроструктури, що поліпшує експлуатаційні властивості бетонів [242].

### 3.3.4. Дослідження фізико-механічних властивостей зразків цементного каменю

З метою вивчення властивостей цементного каменю з добавкою високодисперсної крейди були досліджені зразки, склад яких представлений в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

#### Зразки цементного каменю

№№ зразків	Склад зразків, %					В/Ц
	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	крейда	гіпс	СаО	
1	90,0	5,0	-	5,0	-	0,46
2	75,0	10,0	10,0	5,0	-	0,46
3	65,0	10,0	20,0	5,0	-	0,45
4	-	50,0	30,0	5,0	15,0	0,44
5	53,0	7,0	40,0	-	-	0,45

Підвищення міцності цементних систем відбувається за рахунок ущільнення структури цементного каменю, створення умов для зближення частинок, утворення контактів між ними і формування кристалічних зон на поверхні частинок.

Проведені дослідження показали, що високодисперсна крейда в кількості 10 % у складі цементного каменю (зразок C<sub>3</sub>A + C<sub>3</sub>S+гіпс+10 % крейди) у віці 3 діб не змінює міцність порівняно з контрольним зразком без добавки(рис. 3.25).

У віці 7 діб відбувається збільшення міцності цементного каменю зразка модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, на 1,3 % і досягає найбільшої міцності у віці 1 року на 1,9 % по відношенню до контрольного зразку без добавки. Це обумовлено тим, що в період твердіння відбувається зміна фазового складу новоутворень. Структура цементного каменю, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, представлена гексагональними пластинчастими кристалами гідрокарбоалюмінату кальцію  $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaCO}_3 \times 30\text{H}_2\text{O}$ , який є

найбільш стійким гідратним новоутворенням, незначною кількістю гідросилікатів кальцію, гідроалюмінатів кальцію виду  $C_4AH_{13-19}$  і подвійними солями на їх основі ( $3CaO \times Al_2O_3 \times CaSiO_3 \times 12H_2O$ ), при цьому спостерігається незначна кількість гідроксиду кальцію  $Ca(OH)_2$ .

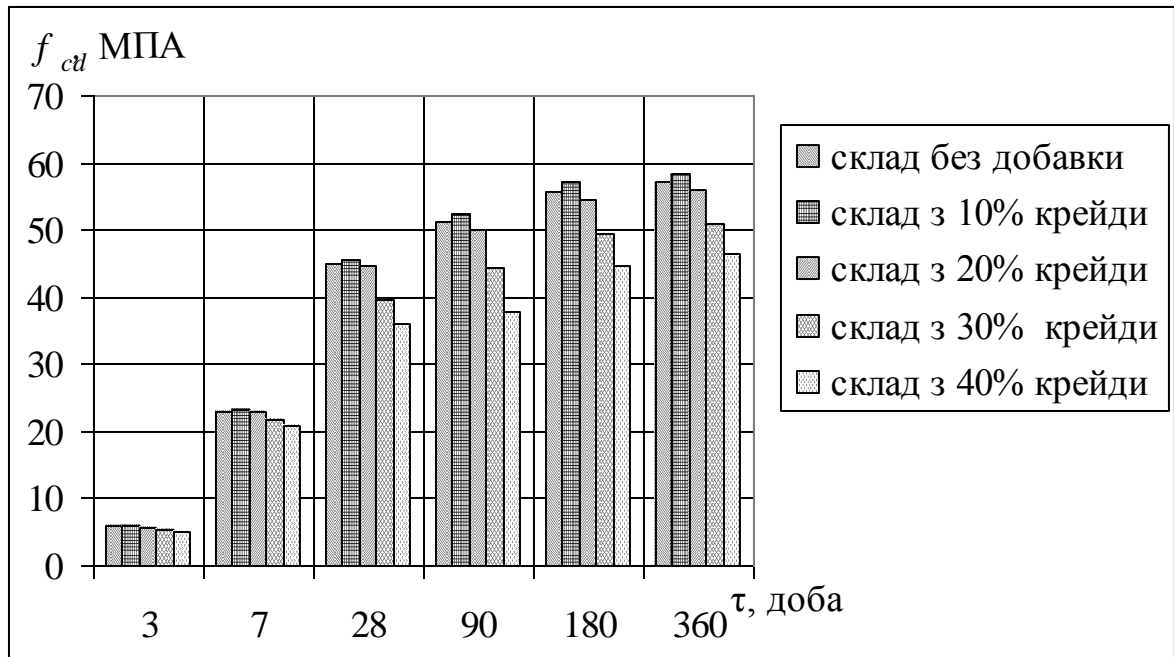


Рис. 3.25 Залежність міцності на стиск  $f_{cd}$  зразків цементного каменю від віку

Гідрокарбоалюмінат кальцію утворюється на зернах  $C_3A$  у вигляді екранізуючої плівки, що гальмує гідратацію в'язучого і, таким чином, підвищує щільність і міцність цементного каменю. Гідрокарбоалюмінати кальцію, що зростаються між собою і поверхнею високодисперсної крейди, утворюють щільний кристалічний конгломерат, що веде до утворення щільної структури. Гідроксид кальцію  $Ca(OH)_2$ , який в присутності катионів  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , аніонів  $[CO_3]^{2-}$  формує напружено-деформаційну структуру і сприяє підвищенню міцності.

Збільшення міцності зразку, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, у віці 6 місяці і 1 року свідчить про те, що між частинками високодисперсної крейди і  $Ca(OH)_2$ , що мають близькі параметри елементарної комірки, виникає контактано-кристалізаційна взаємодія, що веде до утворення подвійної сполуки  $CaCO_3 \times Ca(OH)_2$  з ізоморфними зв'язками.

Результати дослідження зразку, модифікованого 20 % високодисперсною крейдою, доводять, що міцність зразку у віці 3 і 7 діб зменшується на 1,6 % і 0,9 % відповідно, а у віці 3 місяців - на 2,7 % порівняно з контрольним зразком без добавки (рис. 3.25). Міцність зразку, модифікованого 20 % високодисперсною крейдою, у віці 6 місяців і 1 року зменшується на 2,1 % порівняно з контрольним зразком без добавки.

Проведенні дослідження зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсною крейдою, показали, що міцність зразків у віці 3 місяців зменшується на 5 % і 15 % відповідно порівняно зі зразком без добавки. Зниження міцності зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсною крейдою, можна спостерігати у всі терміни твердіння.

Причиною падіння міцності зразків, модифікованих 20 %, 30 %, 40 % високодисперсною крейдою, є зменшення кількості гідрокарбоалюмінату кальцію і низькоосновних гідросилікатів кальцію, збільшення кубічного гідроалюмінату  $C_3AH_6$ , що утворюється в результаті перекристалізації гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу  $C_4AH_{13-19}$ , а також утворення високоосновних гідросилікатів кальцію, переважно типу CSH. Збільшення кубічного гідроалюмінату  $C_3AH_6$  супроводжується збільшення пористості структури цементного каменю, що веде до зниження міцності.

Таким чином, проведені дослідження показали, що введення добавки високодисперсної крейди в кількості 10 % замість частини цементу призводить до збільшення міцності на стиск, а добавка високодисперсної крейди в кількості 20-40 % веде до зниження міцності, але не пропорційно добавки.

### **Висновки за розділом 3**

1. Встановлено, що використання добавки високодисперсного карбонату кальцію в структурі цементного каменю веде до зміни фазового складу за рахунок утворення комплексних сполук, що включають  $CaCO_3$  і  $Ca(OH)_2$ , а також призводить до прискорення і повної гідратації клінкерних мінералів.

2. Проведено термодинамічні розрахунки, що підтверджують висунуту гіпотезу щодо взаємодії карбонатвмісткої добавки - високодисперсної крейди з мінералами цементного клінкеру і продуктами його гідратації.

3. Розглянуто механізм структуроутворення цементного каменя в присутності добавки високодисперсної крейди. Обґрунтовано введення високодисперсної крейди до складу бетону.

4. Показано, що використання високодисперсної крейди у складі цементного каменя і бетону створює передумови для економії цементу. При цьому, ефективність використання крейди, як пластифікуючої добавки обмежується величиною питомої площі поверхні, що має негативний поверхневий заряд, тобто наявністю органічних карбонатних частинок крейди з поверхнею вкритою аморфною формою кремнезему.

5. Доведено за допомогою фізико-хімічних методів досліджень, що присутність високодисперсної крейди в складі цементного каменя змінює фазовий склад гідратних новоутворень, зокрема призводить до утворення стійких сполук – гідрокарбоалюмінату кальцію та низькоосновних гідросилікатів кальцію. Використання добавки збільшує зародкоутворення і швидкість формування кристалів.

6. Встановлено що, механізм взаємодії високодисперсної крейди з портландцементом складається з декількох етапів:

- гідратація клінкерних мінералів і утворення гідроксиду кальцію;
- взаємодія гідроксиду кальцію з аморфною формою кремнезему і утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, що супроводжується вивільненням карбонатної частини крейди;
- взаємодія карбонату кальцію крейди з алюмінатом кальцію і утворення гідрокарбоалюмінату кальцію.

7. Виконано лабораторні дослідження фізико-механічних властивостей, зокрема міцності на стиск, цементного каменя з добавкою високодисперсної крейди з метою перевірки теоретичних уявлень щодо можливості її використання. Встановлено, що введення добавки високодисперсної крейди до складу

цементного розчину в кількості 10 % замість частини цементу є оптимальною. При збільшенні кількості показники міцності цементного каменю зменшуються.

## РОЗДІЛ 4

### ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 4.1. Фізико-механічні властивості бетонів

##### 4.1.1. Щільність

Щільність бетону в значній мірі визначається міцністю зчеплення цементного каменю з заповнювачем, що залежить від форми, шорсткості та чистоти поверхні зерен заповнювача, а також адгезії. Збільшення щільності бетону дозволяє поліпшити його фізико-механічні характеристики, зокрема міцність на стиск, проникність, корозійну стійкість, що веде до довговічності конструкцій.

Введення високодисперсної крейди до складу в'язучого збільшує вміст найдрібніших частинок в діапазоні  $0,54 \div 2,21$  мкм, що створює більш щільну структуру. При взаємодії високодисперсної крейди з алітом утворюється гідрокарбоалюмінат кальцію, що веде до збільшення обсягу твердої фази в бетоні. При цьому поровий простір заповнюється частинками крейди, що обумовлено особливостями будови самої крейди.

Для визначення щільності зразків використовувався портландцемент двох марок ПЦ І-500Н і ПЦ ІІ/Б-Ш-400, а кількість крейди у складі в'язучого змінювалося у відсотковому співвідношенні від 10% до 40%.

Щільність бетонних зразків визначалася перед випробуванням зразків на стиск при нормальних вологих умовах при температурі  $(20 \pm 2)^0$  С і відносної вологості повітря не менше ніж 95 % (табл. 4.1).

За результатами отриманих експериментальних даних встановлено, що зразки на портландцементі ПЦ І-500Н мають щільність вище, ніж зразки на ПЦ ІІ/Б-Ш-400у межах  $0,8 \% \div 4,2 \%$ .

Таблиця 4.1

## Склад бетонних зразків

Марка цементу	% крейди від сумарної маси цементу і крейди	Витрати матеріалу, %		В/Ц
		Ц	К	
ПЦ I-500Н	0	100	-	0,466
	10	90	10	0,460
	20	80	20	0,462
	30	70	30	0,468
	40	60	40	0,472
ПЦ II/Б-III-400	0	100	-	0,48
	10	90	10	0,473
	20	80	20	0,473
	30	70	30	0,478
	40	60	40	0,487

\*Ц- портландцемент; К- високодисперсна крейда

Проведені експерименти довели, що зразок, модифікований 10 % високодисперсної крейди, на ПЦ I-500Н має міцність на стиск вище, ніж у контрольного зразку без добавки, але при цьому обидва зразки мають однакову щільність  $\rho_{w,l,l}=2,41 \text{ г/см}^3$  (рис. 4.1).

Це можна пояснити тим, що частинки високодисперсної крейди набагато менше, ніж розміри гранул цементу. Збільшення кількості зростків кристалів новоутворень веде до збільшення об'ємної концентрації новоутворень і щільності гелю у поровому просторі між частинками цементного каменю. При цьому об'єм капілярних пор зменшується, продукти гідратації, зокрема гідрокарбоалюмінат кальцію заповнює порожнечу між частинками цементу, що збільшує щільність упаковки і веде до збільшенню щільності зразків.



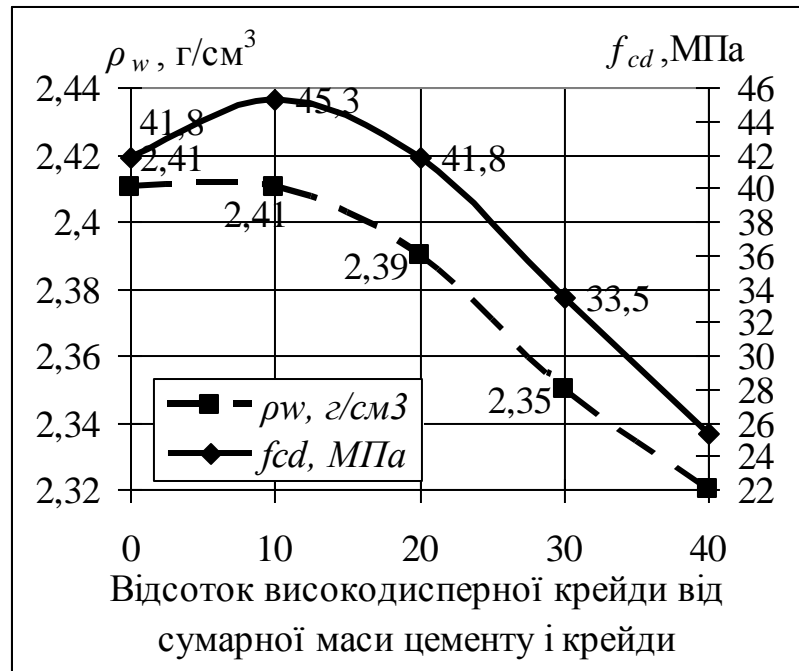


Рис. 4.1. Залежність міцності на стиск ( $f_{cd}$ ) від щільності ( $\rho_w$ ) зразків на ПЦ І-500Н

Зменшення кількості новоутворень збільшує кількість капілярних пор, що веде до збільшення рихлості структури бетону і, відповідно, до зменшення щільності. Мінімальну щільність має зразок, модифікований 40 % високодисперсної крейди,  $\rho_{w1.5}=2,32$  г/см<sup>3</sup>, що менше на 3,7 % від контрольного зразку без добавки  $\rho_{w1.1}=2,41$  г/см<sup>3</sup>.

Щільність зразків змінюється із зменшенням міцності на стиск, але не суттєво: зразка, модифікованого 20 % високодисперсною крейди – на 0,8 %, для зразка, модифікованого 30 % високодисперсною крейди – на 2,5 % порівняно з контрольним зразком без добавки.

За результати дослідження зразків на ПЦ П/Б-Ш-400 було встановлено, що в усіх зразків щільність нижче, ніж у контрольного зразка без добавки (рис. 4.2).

Мінімальну щільність  $\rho_w=2,28$  г/см<sup>3</sup> має зразок, модифікований 40 % високодисперсною крейди, що на 4,6 % менше величини контрольного зразку без добавки  $\rho_{w2.1}=2,39$  г/см<sup>3</sup>. При цьому слід зазначити, що міцність на стиск  $f_{cd}=30,7$  МПа зразку, модифікованого 10 % високодисперсною крейди, більше, ніж у зразка без добавки на 0,3 %.

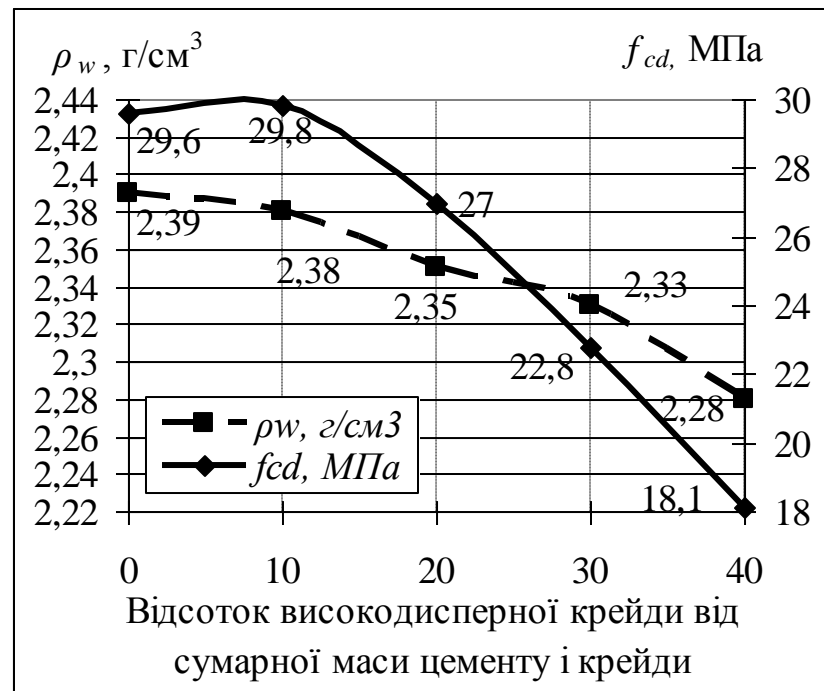


Рис. 4.2. Залежність міцності на стиск ( $f_{cd}$ ) від щільності ( $\rho_w$ ) зразків на ПЦ П/Б-Ш-400

За результатами досліджень було встановлено, що зразки, модифіковані 10 % високодисперсної крейди, мають найвищі показники щільності. При збільшенні кількості високодисперсної крейди до 40 % замість цементу щільність зменшується. Це характерно для зразків на цементі марки ПЦ І-500Н, так і для зразків на цементі ПЦ П/Б-Ш-400, що обумовлено зменшенням кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію, гідрокарбоалюмінату кальцію в структурі цементного каменю [241-243]

#### 4.1.2. Міцність на стиск

Однією з найважливіших характеристик бетону є його міцність на стиск, що визначає властивості цементного каменю і скріплює зерна заповнювача в єдиний моноліт. Бетон як капілярно-пористий матеріал добре чинить опір стиску. Руйнування бетону при стиску відбувається, коли деформації досягають граничної величини. Однак міцність на стиск залежить від граничної розтяжності у напрямку дії сили.

Основними механізмами збільшення міцності бетону є ущільнення структури бетонів, створення умов для наближення частинок, утворення контактів між ними і формування кристалічних контактів на поверхні частинок. Контакти, що скріплюють частинки, формуються в межах поверхового шару, що утворюється в процесі гідrataції на зернах цементу і переносу продуктів гідrataції на частинки високодисперсної крейди.

Результати дослідження міцності на стиск зразків на ПЦ І-500Н наведені на рис. 4.3.

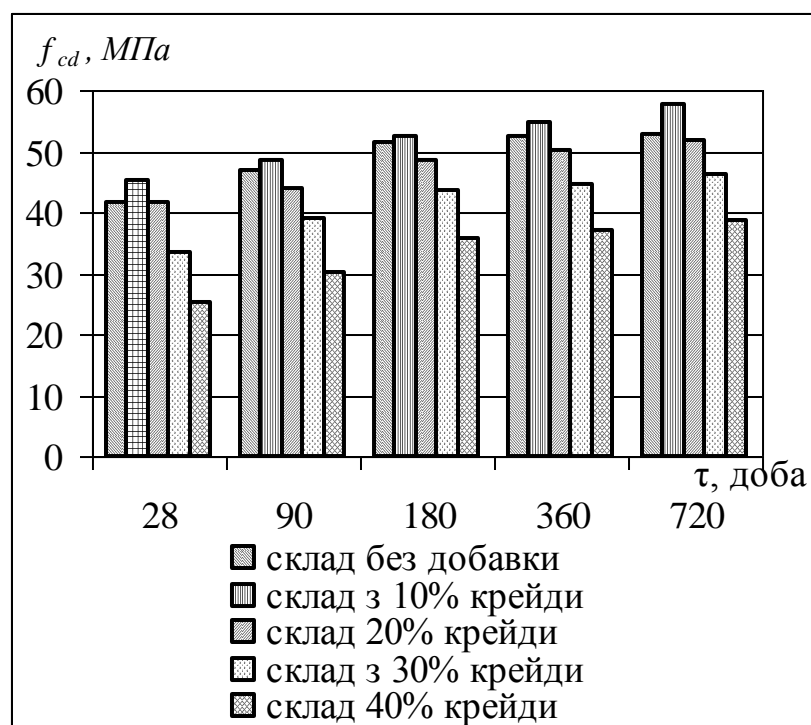


Рис. 4.3. Кінетика набору міцності зразків на ПЦ І-500Н

За даними лабораторних досліджень зразків на ПЦ І-500Н встановлено, що у віці 28 діб максимальне значення міцності на стиск має зразок, модифікований 10 % високодисперсною крейдою, міцність якого на 8,4 % більше, ніж у контрольного зразка без добавки високодисперсної крейди. Показник міцності зразку, модифікованого 20 % високодисперсною крейдою, у віці 28 діб стає таким як і для зразку без добавки. Показники міцності зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсної крейди, у віці 28 діб нижче на 20 % і 39 % відповідно порівняно з контрольним зразком без добавки.

Подальші дослідження встановили, що при збільшенні відсотку високодисперсної крейди у складі бетону зменшення міцності на стиск зразків, модифікованих 20 %, 30 % і 40 % високодисперсної крейди, сповільнюється в усі терміни твердіння порівняно з контрольним зразком без добавки, а для зразку, модифікованого 20 % високодисперсної крейди, навпаки збільшується, але не суттєво.

У початкові терміни тужавіння міцність на стиск зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, близька за показниками до бетонів без добавок, а у більш пізні терміни відзначається високий темп збільшення міцності. Отже, для зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, показники міцності у віці 6 місяців на 1,7 %, у віці 1 рік на 4,2 %, а у віці 2 роки на 9,3 % вище, ніж у зразка без добавки високодисперсної крейди в аналогічні періоди. Максимальне значення міцності на стиск спостерігається у зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, у віці 2 років і становить  $f_{cd}=57,7$  МПа. Приріст міцності зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, пояснюється тим, що при гідратації клінкерних мінералів з добавкою високодисперсної крейди утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію і гідрокарбоалюмінат кальцію, які ущільнюють структуру, що відповідно призводить до збільшення показників міцності.

Однак, зниження показників міцності зразка, модифікованого 20 % високодисперсною крейдою, у віці 3 і 6 місяців становить на 6 %, у віці 1 року на 4 %, а у віці 2 років - на 1,7 % нижче, ніж у контрольного зразка без добавки високодисперсної крейди.

Міцність на стиск зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсної крейди, у віці 3 місяців нижче на 17 % і 35 % відповідно; у віці 6 місяців нижче на 15 % і 30 %, ніж у контрольного зразка без добавки. Мінімальне значення має зразок 1.5  $f_{cd}=38,7$  МПа у віці 2 років. Збільшення кількості високодисперсної крейди до 40 % веде до порушення безпосередніх контактів між гранулами клінкеру, що веде до збільшення кількості пор, обумовлює збільшенням кількості високоосновних гідросилікатів кальцію, які роблять структуру більш пухкою і

веде до зниження міцності, а у подальшому до погіршення експлуатаційних властивостей бетонів.

Проведені експерименти зразків на ПЦ П/Б-Ш-400 показали, що у віці 28 діб міцність на стиск зразка, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, вище на 0,6%, ніж у зразка без добавки зразок (рис. 4.4).

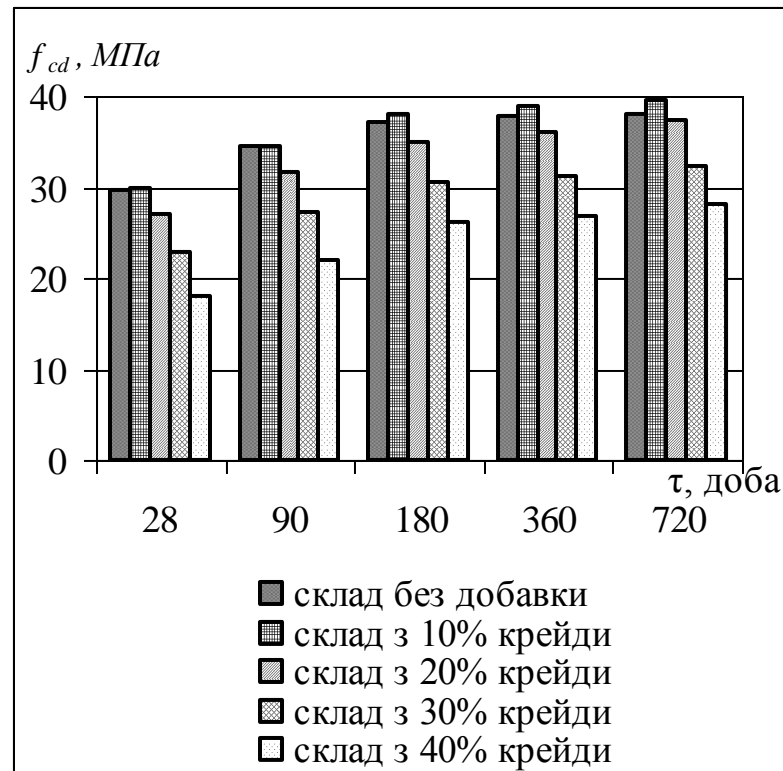


Рис. 4.4. Кінетика набору міцності зразків на ПЦ П/Б-Ш-400

Під час дослідження встановлено, що у зразка, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, показники міцності близькі за значенням до показників контрольного зразка без добавки. Мінімальний показник міцності на стиск має зразок, модифікований 40 % високодисперсною крейдою у віці 28 діб, зменшення міцності можна порівняти з кількістю добавки крейди – 39 %.

Однак, у віці 3 місяців показник міцності на стиск для зразка без добавки і зразка, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, стають рівними  $f_{cd}=34,4$  МПа. Для зразка, модифікованого 20 % високодисперсною крейдою, зниження показників міцності не значне, всього на 8 % у порівнянні з контрольним без добавки. Для зразків, модифікованих 30 % і 40 %

високодисперсної крейди, спостерігається різке зниження показників міцності на 21 % і 36 % відповідно.

У більш пізні терміни збільшення міцності відбувається повільніше. Для зразка, модифікованого 20 % високодисперсної крейди, міцність на стиск у віці 2 роки ( $f_{cd}=37,3$  МПа) за своїм показником близька до міцності контрольного зразка без добавки ( $f_{cd}=38,0$  МПа).

Максимальним значенням міцності на стиск має зразок, модифікований 10 % високодисперсної крейди, у віці 2 років ( $f_{cd}=39,6$  МПа), що на 4 % вище, ніж у зразка без добавки. Мінімальне значення міцності на стиск - у зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, ( $f_{cd}=28,1$  МПа), що на 26 % нижче, ніж у контрольного зразка без добавки.

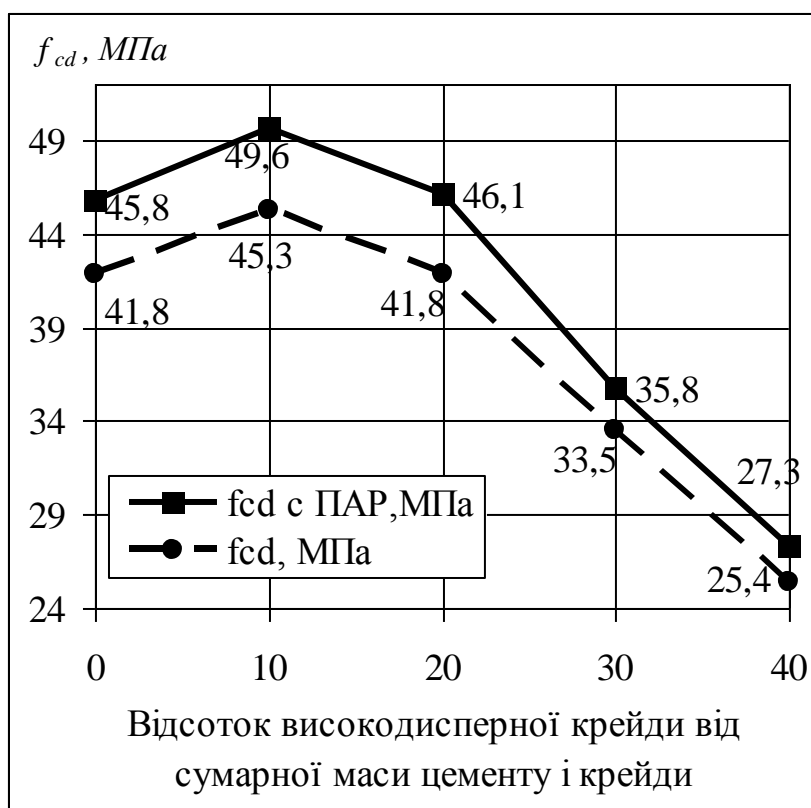
Вивчення впливу пластифікаторів на міцність на стиск проводилися на цементах ПЦ І-500Н і ПЦ ІІ/Б-Ш-400. Введення пластифікатора до складу бетонних зразків відбувалося з водою замішування дозуванням СП = Х1 = 0,5 ± 0,05 % від маси цементу за сухою речовиною.

В якості пластифікатора використовувався ЛСТ – лінгосульфат технічний, який є поліаніонною поверхнево-активною речовиною, що характеризуються лінійною формою полімерного ланцюга.

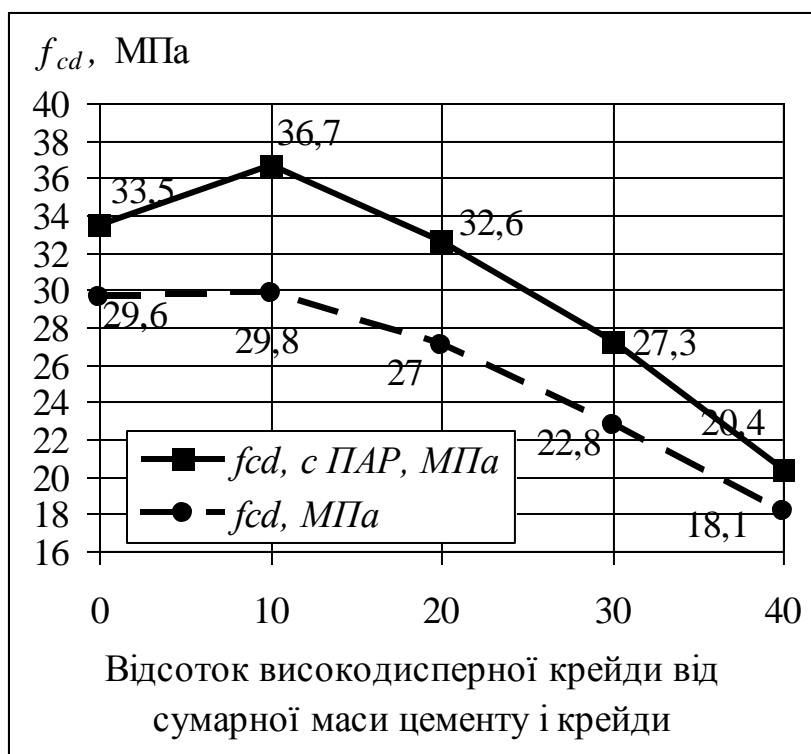
Проведені експерименти показали, що міцність на стиск зразків з пластифікатором на ПЦ І-500Н і ПЦ ІІ/Б-Ш-400 збільшується, це характерно для всіх зразків (рис. 4.5. а, б).

Використання суперпластифікатора дозволяє підвищити міцність на стиск також для зразка з максимальною кількістю високодисперсної крейди – 40 %, при цьому значення показника міцності становить  $f_{cd}=27,3$  МПа.

Міцність на стиск для зразків, що виготовлені з ПЦ ІІ/Б-Ш-400, з пластифікатором вище на 10–13 % (рис. 4.5 б) порівняно з показниками міцності на стиск для зразків без пластифікатора. Максимальне значення показника міцності на стиск спостерігається у зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди ( $f_{cd}=33,6$  МПа), мінімальне – у зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди ( $f_{cd}=20,4$  МПа).



а)



б)

Рис. 4.5. Міцність на стиск зразків:

а) ПЦ I-500Н; б) ПЦ II/Б-Ш-400

Збільшення міцності на стиск зразків з використанням пластифікатора можна пояснити тим, що молекули пластифікатора адсорбуючись на поверхні частинок цементу та новоутворень створюють мономолекулярні плівки, що веде до сповільнення процесу гідратації, формуванню низькоосновних гідросилікатів, а в подальшому до ущільнення структури бетону, і, відповідно, до збільшення характеристик міцності зразків.

Дослідження зразків, до складу яких входить високодисперсна крейда, показало, що зниження показників міцності на стиск спостерігається у тих випадках, коли кількість добавки крейди знаходиться в межах від 30 до 40 %. При цьому слід зауважити, що зниження характеристик міцності на стиск менше, ніж відсоток крейди у бетонних зразках, виключення становить зразок на портландцементі ПЦ П/Б-Ш-400, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, у віці 28 діб. Введення пластифікатора у кількості 0,5 % веде до збільшення міцності на стиск і, відповідно, підсилює позитивні якості крейди [242, 248, 251].

Поводження бетону під навантаженням суттєво необхідно для визначення надійності роботи матеріалу в умовах експлуатації, оцінки довговічності, трещіностійкості та інші властивості бетону.

#### **4.1.3. Міцність на розтяг при згині**

Опір бетону осьовому розтягуванню суттєво нижче, ніж опір на стиск і характеризується нормальним зчепленням компонентів. Низька міцність бетону на розтяг пояснюється неоднорідністю його структури.

Руйнування бетону на розтяг відбувається, коли деформації досягають граничної величини. Проте, міцність на розтяг визначається граничним розтягом бетону у напрямку дії сили. Міцність бетону на розтяг залежить від опір бетону розтягу і міцності його зчеплення із зернами заповнювача.

Введення високодисперсної крейди до складу бетону за рахунок підвищення однорідності та поліпшення зчеплення меж складовими бетону сприяє збільшенню міцності на розтяг.



Міцність на розтяг при згині визначалися для зразків на ПЦ І-500Н та ПЦ ІІ/Б-ІІІ-400, що наведені в табл. 4.1.

За даними лабораторних досліджень зразків на ПЦ І-500Н встановлено, що найбільше значення міцності на розтяг при згині має зразок, модифікований 10 % високодисперсної крейди, що на 11,5 % вище, ніж у контрольного зразку без добавки (рис. 4.6).

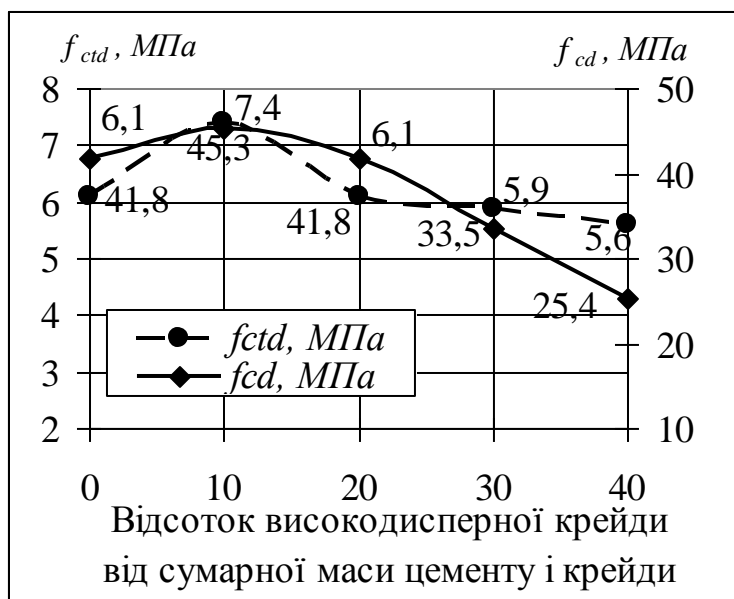


Рис. 4.6. Залежність міцності на стиск ( $f_{cd}$ ) і міцності на розтяг при згині ( $f_{ctd}$ ) для ПЦ І-500Н

Подальші дослідження показують, що збільшення відсоткової кількості високодисперсної крейди у складі бетону веде до зниження показників міцності на розтяг при згині, але міцність на розтяг при згині для зразка, модифікованого 20 % добавкою високодисперсної крейди, стає такою ж як і у зразка без добавки крейди.

Для зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсної крейди, спостерігається незначне зменшення міцності при згині і становить 3 % і 8 % порівняно з контрольним зразком без добавки, в той же час відсоток зниження міцності на стиск у цих зразків значно вище.

Проведені експерименти зразків на ПЦ П/Б-Ш-400 показали, що найбільше значення міцності на розтяг при згині має зразок, модифікований 10 % високодисперсної крейди, що на 12 % вище, ніж у контрольного зразка без добавки (рис. 4.7).

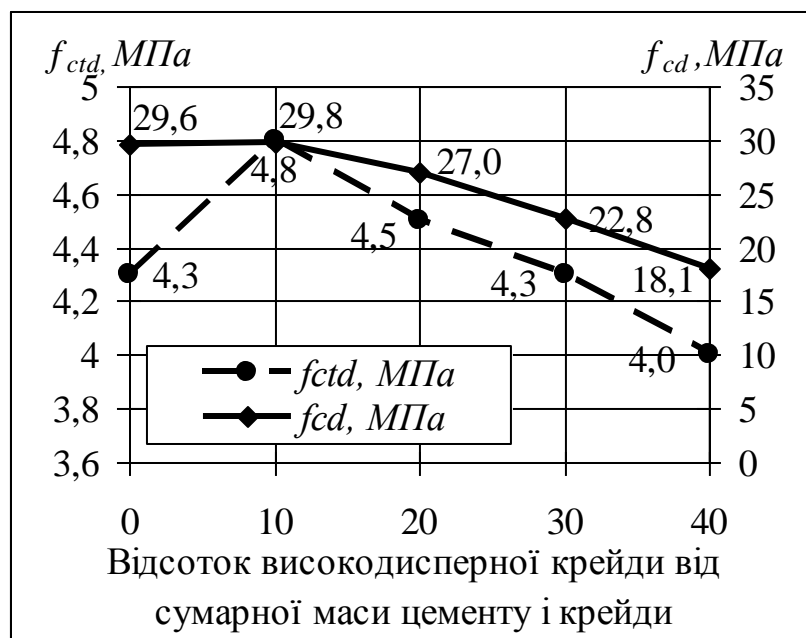


Рис. 4.7. Залежність міцності на стиск ( $f_{cd}$ ) і міцності на розтяг при згині ( $f_{ctd}$ ) для ПЦ П/Б-Ш-400

Проте, для зразку, модифікованого 20 % високодисперсної крейди, спостерігається зниження міцності на розтяг при згині, але при цьому цей показник вище, ніж у контрольного зразка без добавки, на 5 % відповідно. Для зразка, модифікованого 30 % високодисперсної крейди, міцність на розтяг при згині стає рівною з контрольним зразком без добавки.

Мінімальний показник міцності на розтяг при згині спостерігається у зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, проте відсоток зниження міцності на розтяг становить 7 % порівняно з контрольним зразком без добавки.

Слід зазначити, що характер руйнування зразків з добавкою високодисперсної крейди при випробуванні на розтяг при згині відбувається по зернах заповнювача на відміну від зразків без добавки. Такі руйнування свідчать про підвищене зчеплення бетону із зернами заповнювача.

Проведені дослідження свідчать, що міцність на розтяг при згині зразків, модифікованих від 10 до 20 % високодисперсної крейди вище, ніж у зразка без добавки крейди. Це характерно, як для зразків на ПЦ І-500Н, так і для зразків на ПЦ П/Б-Ш-400. Слід зазначити, що для всіх зразків зниження міцності на розтяг при згині не значне, ніж зниження міцності на стиск для зразків з різним відсотком добавки високодисперсної крейди.

#### **4.1.4. Водонепроникність**

Водонепроникність характеризується здатністю бетону чинити опір проникненню води і є одним з визначальних параметрів довговічності і корозійної стійкості бетону. Довговічність визначає здатність матеріалу зберігати необхідні якості до граничного стану, що заданий умовами експлуатації або випробувань.

Фільтрація води у бетоні здійснюється не тільки через капіляри цементного каменю, а й через «сидиментаційні капіляри» - маломіцні утворення в зоні контакту цементного каменю із заповнювачем, адже з боку зерен заповнювача не надходять речовини, які здатні зв'язувати та ущільнювати цементний камінь, а відповідно і бетон.

Водонепроникність бетонів значно нижче, ніж цементного каменю. Це можна пояснити тим, що бетони мають меншу однорідність, наявність великих нещільних пор, що виникають в місцях контакту цементу з заповнювачем.

Заміна частини в'язучого добавкою високодисперсного крейди сприяє зниженню капілярної пористості, збільшенню кількості новоутворень, що веде до ущільнення структури цементного каменю. Підвищення щільності цементного каменю веде до підвищення водонепроникності.

Випробування бетонів на водонепроникність проводилися на зразках, що наведені в табл. 4.1. Згідно з результатами досліджень водонепроникність не залежить від міцності на стиск.

Проведені експерименти показали, що марка за водонепроникності зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, підвищується на 20 %, міцність

на стиск  $f_{cd}=45,3$  МПа на 8,4 % порівняно з контрольним зразком без добавки (рис. 4.8).

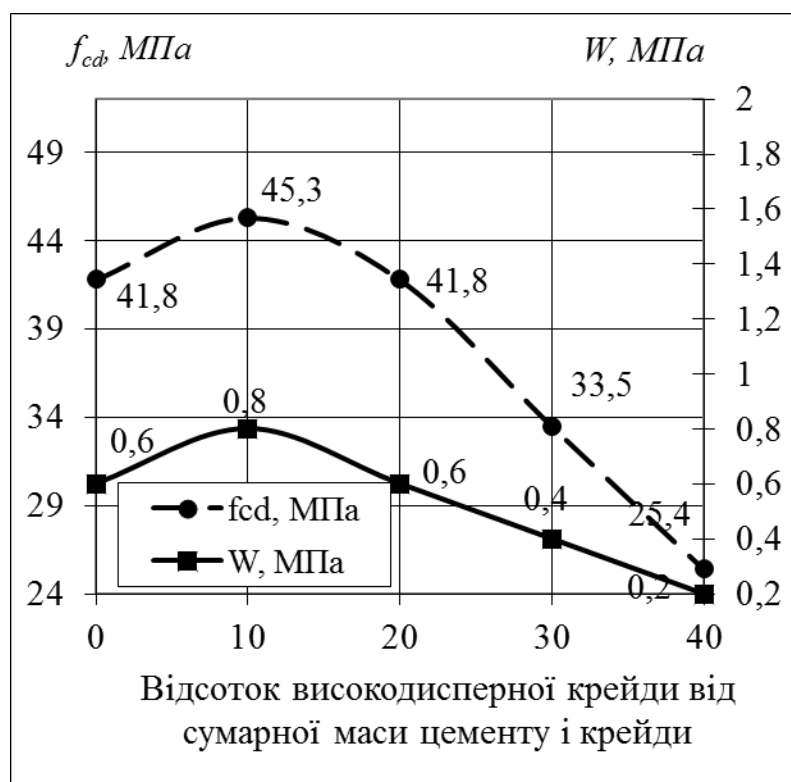


Рис. 4.8. Залежність міцності на стиск і водонепроникності зразків на ПЦ І-500Н

Підвищення водонепроникності зразків, модифікованих 10 % і 20 % високодисперсної крейди, обумовлено тим, що розміри частинок високодисперсної крейди можна порівняти з розмірами капілярів цементного каменю. Високодисперсна крейда, розподіляючись у капілярних порах, колюматує їх і перешкоджає просуванню води вглиб бетонних зразків, що веде до ущільнення зони «цементний камінь - наповнювач». При цьому відбувається «заростання» пор продуктами гідратації цементу, що зумовлює зменшення загальної пористості бетону і підвищує його щільність.

Слід зазначити, що зразки, модифіковані 30 % і 40 % високодисперсною крейди, мають високі марки за водонепроникністю ( $W_4$ ,  $W_2$  відповідно), незважаючи на значне зниження міцності при стиску.

Проведені експерименти зразків на ПЦ П/Б-Ш-400 показали, що водонепроникність зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, збільшується на 50 %, а міцність на стиск  $f_{cd} = 29,8$  МПа лише 0,68% порівняно зі зразком без добавки (рис. 4.9).

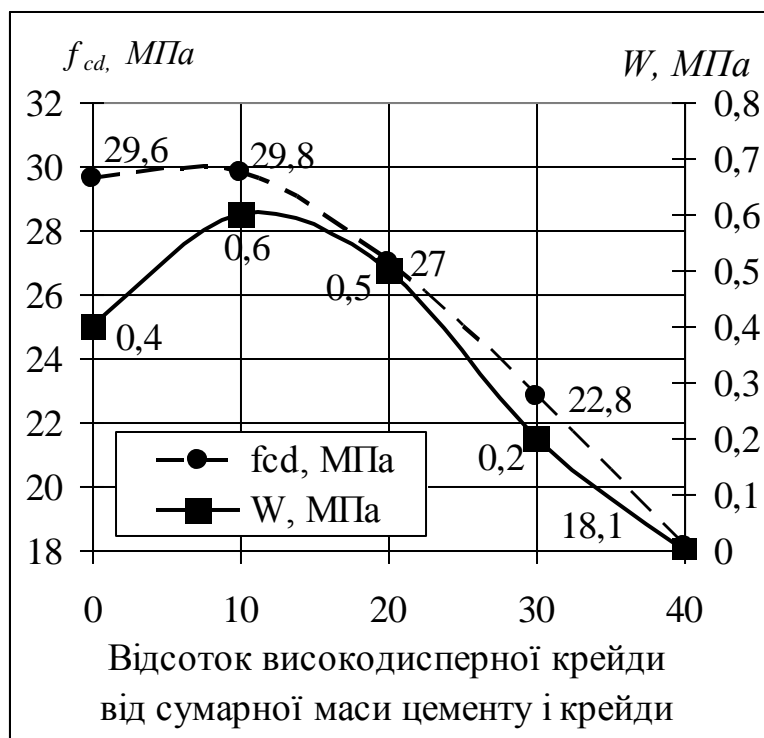


Рис. 4.9. Залежність міцності на стиск і водонепроникність зразків на ПЦ П/Б-Ш-400

Маючи марку за водонепроникністю ( $W4$ ), зразок, модифікований 20 % високодисперсної крейди, має міцність на стиск  $f_{cd}=27,0$  МПа, що на 8,8 % нижче, ніж у контрольного зразка без добавки. Мінімальну марку за водонепроникністю має зразок, модифікований 30 % високодисперсною крейдою ( $W2$ ).

Значення водонепроникності для зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, не вдалося визначити, бо при виконанні експерименту на його поверхні відразу ж з'явилися вологі плями, що свідчить про велику пористість зразка, при цьому міцність на стиск становить  $f_{cd} = 18,1$  МПа, що згідно з ДБН В.2.6.-98: 2009 відповідає класу С12/15.

Отже, зразок, модифікований 40 % високодисперсної крейди, має низьку щільність, що обумовлює проникнення води вглиб зразку і, відповідно, веде до зниження фізико-механічних властивостей бетонів, зокрема корозійної стійкості і морозостійкості.

Виходячи з цього, зразки на портландцементі ПЦ І-500Н мають велику марку за водонепроникністю порівняно із зразками на портландцементі ПЦ ІІ/Б-ІІІ-400.

Введення пластифікатору до складу бетонних зразків суттєво змінює марку за водонепроникністю зразків, що досліджуються.

За результатами отриманих експериментальних даних встановлено, що марка за водонепроникністю зразків на ПЦ І-500Н з пластифікатором збільшується для всіх зразків (рис. 4.10).

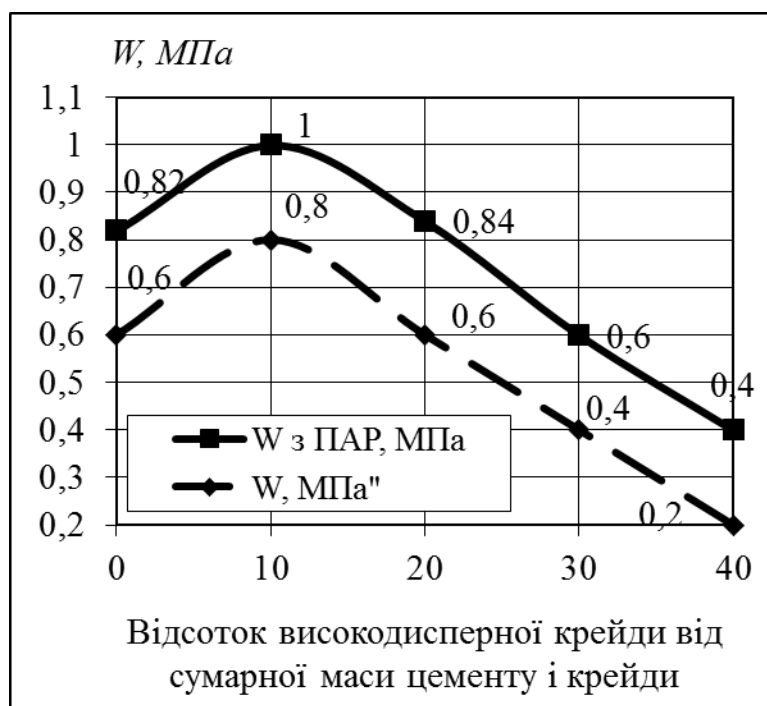


Рис. 4.10. Залежність водонепроникності зразків на ПЦ І-500Н з ПАР

Максимальну марку за водонепроникністю має зразок, модифікований 10 % високодисперсною крейдою (W10) (рис. 4.10). Мінімальне значення водонепроникності має зразок, модифікований 40 % високодисперсної крейди, і відповідає значенню марки за водонепроникністю W2.

Для зразків на портландцементі ПЦ П/Б-Ш-400 з пластифікатором спостерігається збільшення значення водонепроникності і міцності на стиск для всіх зразків (рис. 4.11).

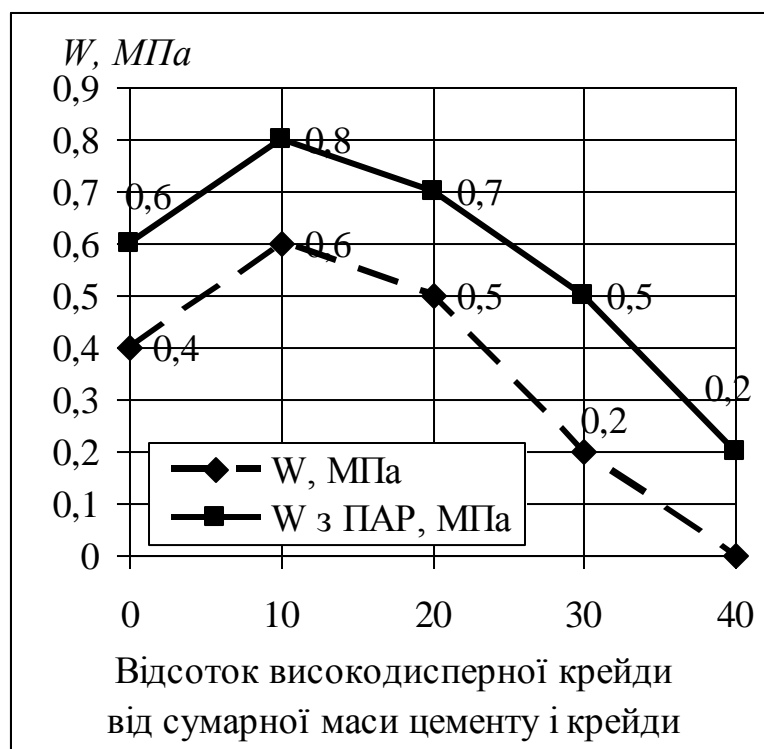


Рис. 4.11. Залежність водонепроникності зразків на ПЦ П/Б-Ш-400 з ПАР

Максимальне значення водонепроникності має зразок, модифікований 10 % високодисперсною крейдою ( $W_8$ ) (рис. 4.11). Мінімальне значення водонепроникності відповідає зразку, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, ( $W_2$ ), проте для цього зразку без пластифікатора значення водонепроникності встановити не вдалося.

За результатами досліджень встановили, що високодисперсна крейда у комплексі з ПАР є сильною синергетичною діючою речовиною для підвищення водоредуцируючого ефекту у змішаному в'язучому. Адсорбуючись своїми полярними групами на поверхнях новоутворень пластифікатора, а також високодисперсна крейда створює найтонші мономолекулярні плівки, що ведуть до блокування доступу води до зерен і уповільнює гідратацію, а в подальшому веде до збільшення водонепроникності бетонів.

Отримані підвищені показники водонепроникності, особливо для бетонів на ПЩ І-500Н, забезпечують зниження ступеня впливу агресивного рідкого середовища, зокрема сульфатних і магнезіальних поверхневих та підземних вод [245 - 248].

#### 4.1.5. Морозостійкість

Морозостійкість - це здатність бетону зберігати міцність і працездатність під впливом багаторазового змінного заморожування і відтаювання у насиченому водою стані. Морозостійкість безпосередньо впливає на характеристики міцності і обумовлена будовою його порового простору, щільністю, при цьому товщина прошарку між повітряними порами в його матриці не повинна перевищувати 0,025 мм [249].

Для належного ефекту необхідно забезпечувати не тільки визнаний об'єм залученого повітря, а отримання повітряних пор меншого за розміром, що дозволить зменшити їх об'єм та сприяє підвищенню морозостійкості. Ці пори можна використовувати не тільки як центри кристалізації, але й як об'єкти, що змінюють напрям і регулюють швидкість фізико-хімічних процесів у бетоні.

Дослідження показали, що бетони, модифіковані високодисперсною крейдою, мають підвищену водонепроникність і щільністю.

Випробування на морозостійкість проводилися на зразках, що наведені у табл. 4.1. Морозостійкість зразків визначалася двома способами: 1 спосіб - при насиченні і відтаюванні зразків у водному середовищі; 2 спосіб - при насиченні і відтаюванні зразків в 5 % -ому розчині хлориду натрію (NaCl).

Для визначення фактичної зміни міцності зразків через задану кількість циклів заморожування і відтаювання використовували коефіцієнт морозостійкості ( $K_{мор}$ ).

$$K_{мор} = \frac{f_{мор}}{f_{cd}} \quad (5.1.)$$

де  $f_{мор}$  – міцність бетону на стиск після певного числа випробувань;



$f_{cd}$  – міцність на стиск контрольних зразків до випробування.

Марка бетону за морозостійкістю вважається забезпеченою через необхідну кількість циклів, якщо  $K_{мор} \geq 0,95$  [79].

Морозостійкість оцінювалася за кількістю циклів заморожування та відтаювання. Результати дослідження морозостійкості зразків на ПЦ І-500Н при насиченні і відтаюванні зразків у водному середовищі, наведені в табл. 4.2 та на рис. 4.12.

Таблиця 4.2

### Коефіцієнтів морозостійкості за 1 – м способом

% крейди сумарної маси цементу і крейди	Кількість циклів заморожування та відтаювання			
	100	200	300	400
0	1,16	1,2	1,18	0,96
10	1,18	1,25	1,2	0,98
20	1,14	1,18	1,12	0,95
30	1,09	1,12	1,05	–
40	1,02	0,95	0,75	–

Проведені експерименти показали, що після 100 циклів заморожування та відтаювання спостерігається підвищення коефіцієнтів морозостійкості для всіх зразків і стає більшим  $K_c > 1$ , при цьому не відбувається зменшення втрати маси зразків та відсутні видимі признаи руйнувань. Збільшення коефіцієнту морозостійкості можна пояснити впливом добавки високодисперсної крейди на характер пористості бетону, що обумовлює поступове зменшення кількості капілярних пор, які заростають продуктами гідратації цементу і крейди, що веде до зниження проникненості бетону.

Основними продуктами гідратації цементу з високодисперсним органогенним кальцитом – крейдою є низькоосновні гідросилікати кальцію і

гідрокарбоалюмінати кальцію, які колюмаує капілярні пори і перешкоджають проникнення води вгйб структури бетону, що обумовлює ущільнення структури і, відповідно, веде до збільшення класу морозостійкості.

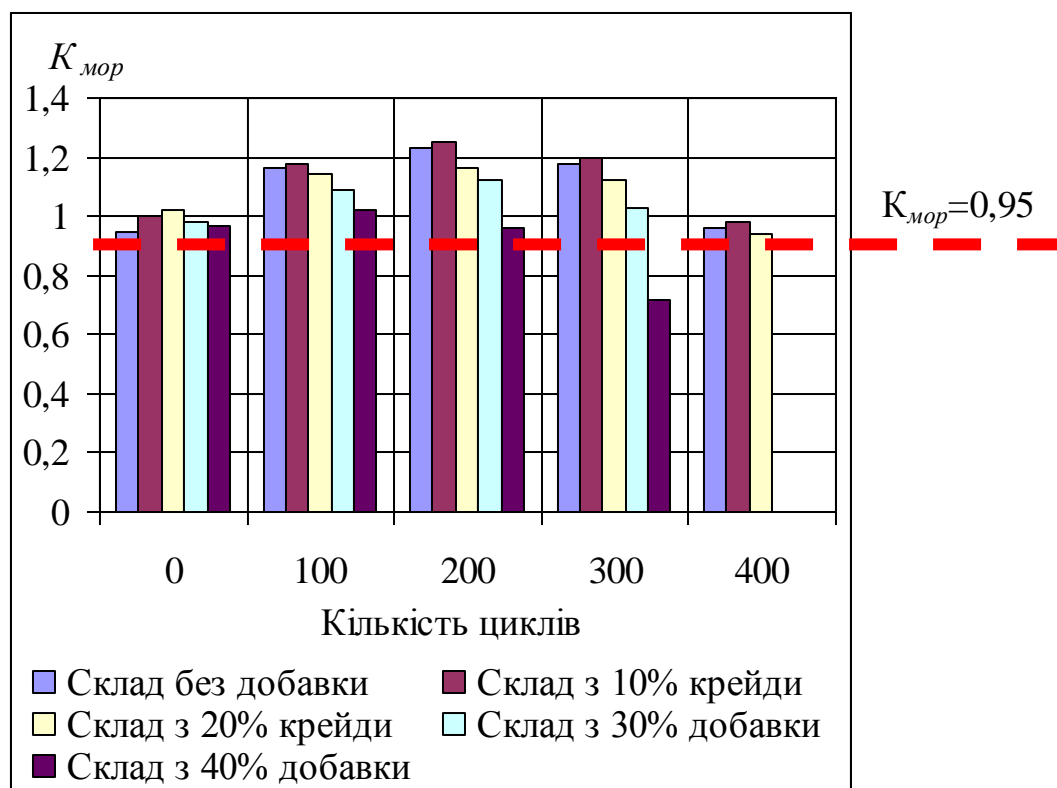


Рис. 4.12. Коефіцієнти морозостійкості бетонних зразків на ПЦ I-500H за 1 способом визначення морозостійкості

Залежно від кількості циклів заморожування та відтаювання встановлюють марку бетону за морозостійкістю ( $F$ ).

Тривалий вплив знакозмінних температур (200 циклів) веде до збільшення коефіцієнту морозостійкості тільки для зразку з добавкою високодисперсної крейди і зразків, модифікованих 10 %, 20 % і 30 % високодисперсною крейди. Для зразка, модифікованого 40 % високодисперсною крейдою, спостерігається зменшення коефіцієнту морозостійкості до початкового значення і дорівнює  $K_{мор} \geq 0,95$ , що обумовлено збільшення кількості капілярних пор і веде до утворення більш рихлої структури. Рихлість структури можна пояснити появою в процесі гідратація цементу і високодисперсної крейди нестійких гідратів типу  $4CaOAl_2O_3 \times 13H_2O$  ( $C_4AH_{13}$ ) і  $2CaOAl_2O_3 \times 6H_2O$  ( $C_2AH_6$ ), що забезпечує

збільшення проникненості бетону і зниження марки бетону за морозостійкістю. Для зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, встановлені найнижчі показники з морозостійкості.

Після 300 циклів заморожування і відтаювання спостерігається зменшення коефіцієнту морозостійкості для всіх зразків, але для зразку, модифікованого 30 % високодисперсної крейди, характерно поява видимих дефектів на зовнішній поверхні зразку, протє внутрішніх змін ще не відбувається. Коефіцієнт морозостійкості для зразка, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, менше за нормативний і для цього бетонного зразка характерно наявність зовнішніх дефектів, зокрема луцення бетону, поява сітки тріщин, і початок утворення внутрішніх дефектів, що веде до руйнування структури зразку.

Збільшення циклів заморожування і відтаювання до 400 веде до повного руйнування зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсної крейди, характерна марка за морозостійкістю  $F300$ . Для зразка, модифікованого 10 % і 20 % високодисперсної крейди, коефіцієнт морозостійкості зменшується і становить  $K_{мор}=0,98$  і  $K_{мор}=0,95$  відповідно, але все ж таки вище або дорівнює нормативному значенню. При подальшому збільшенні циклів заморожування і відтаювання спостерігається руйнування всіх зразків, тому марка за морозостійкістю зразків, модифікованих 10 % і 20 % високодисперсної крейди, становить  $F400$ .

Поряд з визначенням морозостійкості шляхом прямого випробування бетону через певну кількість циклів заморожування та відтаювання застосовувався неруйнівний метод – за допомогою швидкості ультразвукових хвиль рис. 4.13.

Ультразвукові випробування тривають до характерного перелому на кривій часу проходження ультразвуку від кількості циклів заморожування та відтаювання. Цей перелом обумовлений утворенням і розвитком мікротріщин у бетонних зразках при його циклічному заморожуванні. Згідно з даними рис. 4.13 у бетонних зразках починаючи зі 100 циклів заморожування і відтаювання починаються деструктивні процеси руйнування, хоча коефіцієнт морозостійкості вище нормативного і продовжує зростати. Зниження коефіцієнту морозостійкості

відповідає зниженню швидкості ультразвуку на 2,5 % відносно початкових значень.

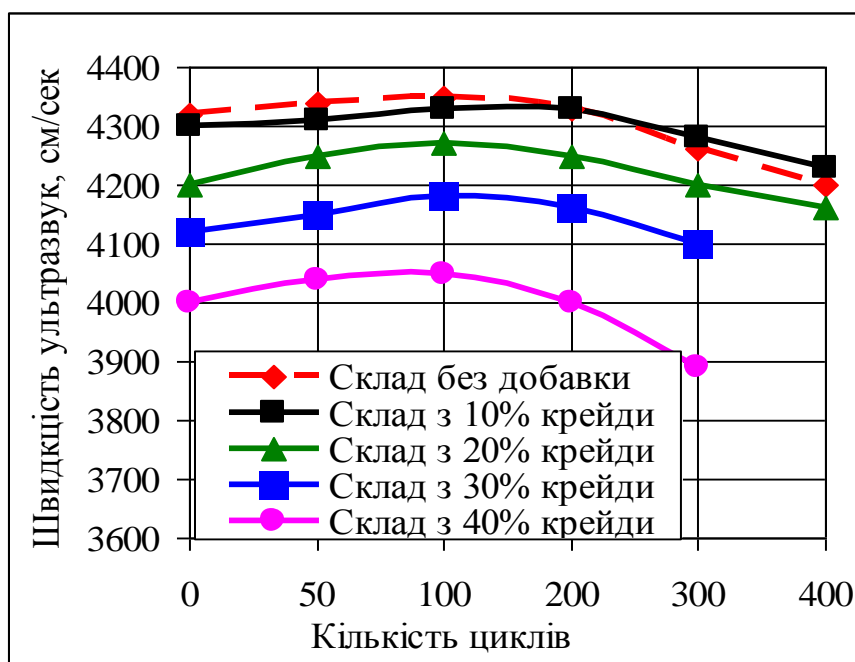


Рис. 4.13. Швидкість ультразвуку бетонних зразків на ПЦ І-500Н за 1 способом визначення морозостійкості

Це теж свідчить проте, що для зразка без добавки і зразка, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, марка за морозостійкість відповідає *F400*, для зразків, модифікованих 20 %, 30 % і 40 % високодисперсною крейдою, марка за морозостійкістю становить *F300*.

Результати дослідження морозостійкості зразків на ПЦ І-500Н при насиченні і відтаюванні зразків в 5 %-ому розчині хлориду натрію (NaCl) наведені в табл. 4.3 і на рис. 4.14.

## Коефіцієнтів морозостійкості за 2 – ми способом

% крейди від сумарної маси цементу і крейди	Кількість циклів заморожування та відтаювання			
	45	75	110	150
0	1,21	1,18	1,0	0,75
10	1,28	1,26	1,15	0,95
20	1,25	1,21	1,1	0,8
30	1,15	1,11	0,89	–
40	1,11	1,04	0,82	–

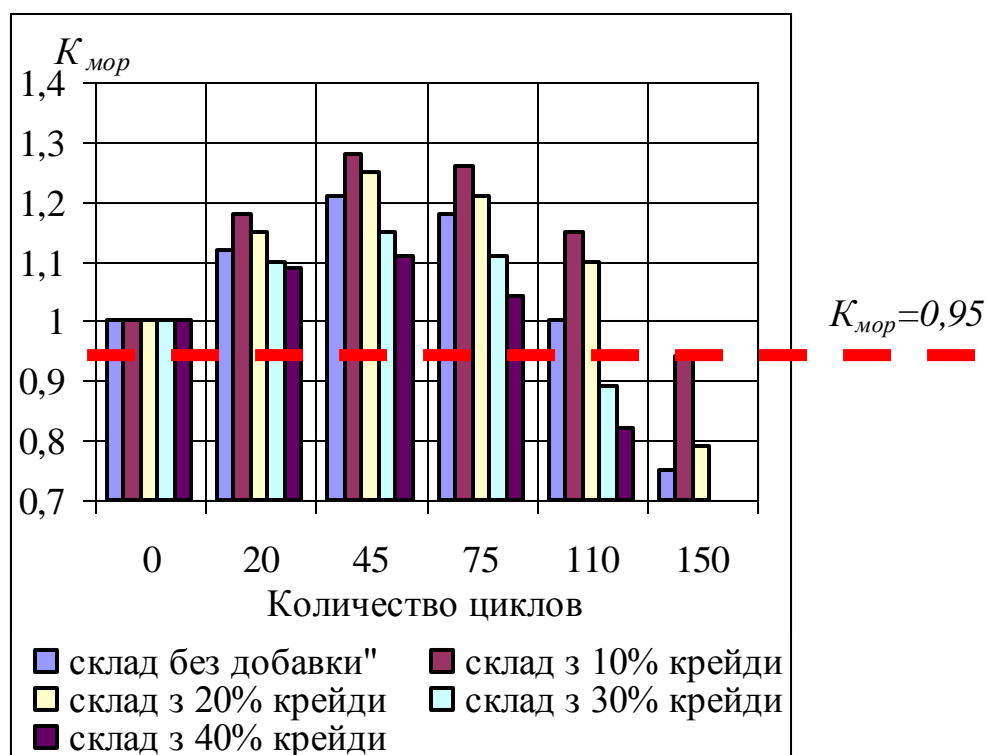


Рис. 4.14. Коефіцієнти морозостійкості бетонних зразків на ПЦ I-500H за 2 способом

Проведені експерименти показали, що після 45 циклів заморожування та відтаювання спостерігається підвищення коефіцієнтів морозостійкості для всіх

зразків і стає більшим  $K_c > 1$ , при цьому відсутні видимі признаки руйнувань. Найбільший коефіцієнт морозостійкості характерний для зразку, модифікованого 10 % високодисперсною крейдою, відповідно, цей зразок має мінімальну пористість, що сприяє створенню щільної структури бетонного зразку.

Після 75 циклів заморожування та відтаювання у 5 %-ому розчині хлориду натрію спостерігається зменшення коефіцієнту морозостійкості для всіх зразків та все одно вище, ніж нормативне значення. Це обумовлено утворенням в бетоні продуктів взаємодії гідратних новоутворень з агресивним середовищем, зокрема, хлоридом натрію, який має більший об'єм, ніж сума об'ємів початкових сполук. Високодисперсна крейда заповнює капілярні пори у матриці бетонних зразків продуктами гідратації цементу, які представлені низькоосновними гідросилікатами кальцію C-S-H, що підтверджується дослідженнями розділу 3. Низькі показники пористості, зокрема, зниження кількості капілярних пор, збільшення закритої пористості веде до збільшення морозостійкості суттєво. Вода в таких порах замерзає при температурі нижче ніж  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Після 110 циклів заморожування та відтаювання спостерігається зменшення коефіцієнту морозостійкості для всіх зразків. Для зразків, модифікованих 10 % і 20 % високодисперсною крейди, коефіцієнт морозостійкості вище, ніж контрольного зразку без добавки на 1,2 %, але для зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсною крейди, коефіцієнт морозостійкості стає меншим за нормативний. Зменшення коефіцієнту морозостійкості свідчить про збільшення гідратних новоутворень, які представлені високоосновними сполуками, що веде до появи внутрішньої напруги і супроводжується утворенням тріщин, що призводить до руйнування бетонних зразків.

Збільшення циклів заморожування та відтаювання до 150 веде до повного руйнування зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсною крейди, характерна марка за морозостійкості  $F110$ . Найбільший коефіцієнт морозостійкості має зразок, модифікований 10 % високодисперсною крейди, і відповідає нормативному коефіцієнту. Зразок, модифікований 10 % високодисперсною крейдою, при заморожуванні та відтаюванні у 5 %-ому

розчині хлориду натрію має марку за морозостійкістю *F150*. Контрольний зразок без добавки і зразок, модифікований 20 % високодисперсної крейди, має коефіцієнт морозостійкості нижчі, ніж нормативні.

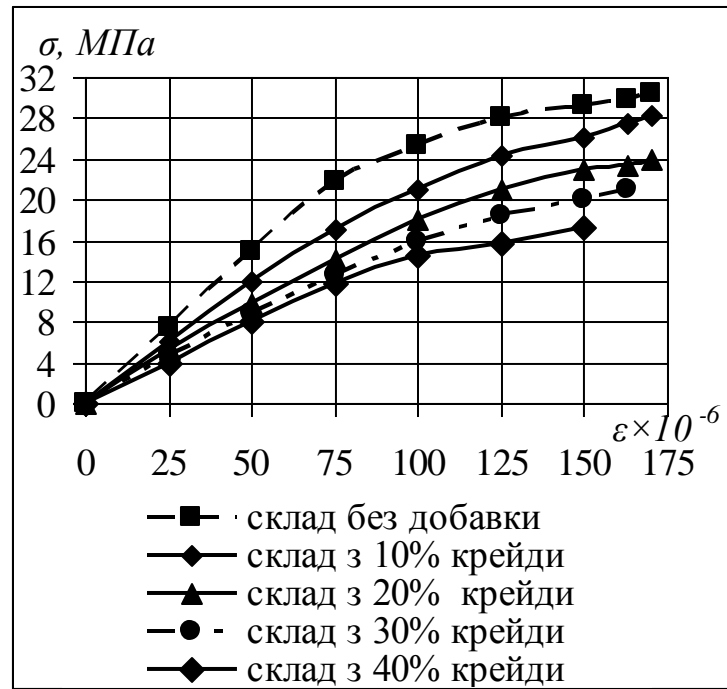
Проведені дослідження показують, що добавка високодисперсної крейди підвищує морозостійкість бетонних зразків. Слід зазначити, що коефіцієнт морозостійкості для зразків, що піддаються випробуванню згідно з 2-ми способом - при насиченні і відтаюванні зразків в 5 %-ому розчині хлориду натрію вище, ніж згідно з 1-ми способом. Оптимальна кількість добавки високодисперсної крейди, що забезпечує підвищення морозостійкості, дорівнює від 10 % до 30 % [250, 254, 255].

## **5.2. Деформативність**

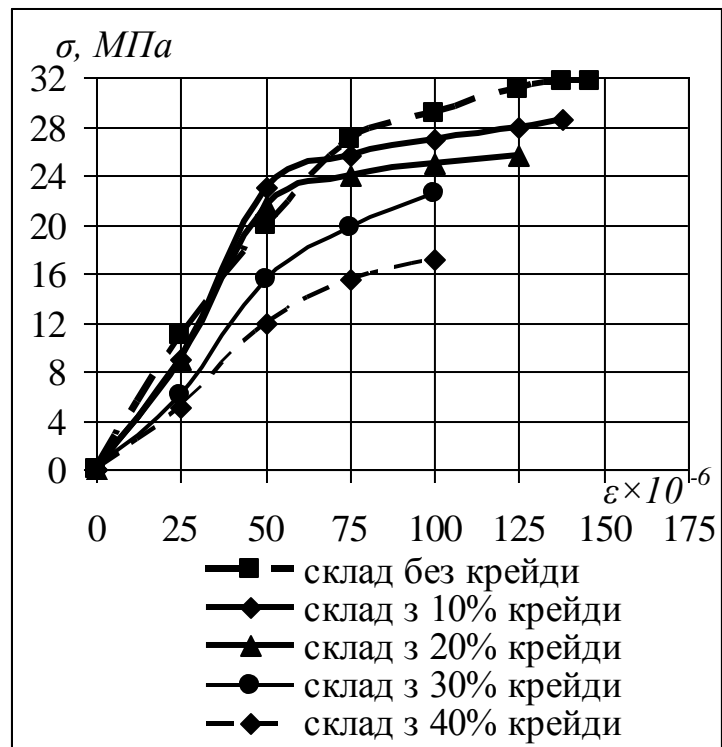
Бетон є гетерогенним композиційним матеріалом, матрицею якого є цементний камінь. До того ж бетон відноситься до пружньо-пластичних матеріалів, де під дією механічного навантаження в бетоні розвиваються пружні та пластичні деформації, які залежать значною мірою від складу, особливо від заповнювача.

Пружні деформації відбуваються миттєво. Пластичні деформації, необоротні деформації, що відбуваються в наслідок зсуву у гелевій структурі цементного каменю та на контакті між заповнювачем і цементним каменем. Величина деформацій і характер їх розвитку обумовлений об'ємно-пружним станом бетону та залежить від його структури, складу і властивостей окремих компонентів.

Деформативність вивчалась на зразках – призмах, що виготовлені з ПЦ І-500Н, результати яких наведені на рис. 4.15, 4.16.



а)

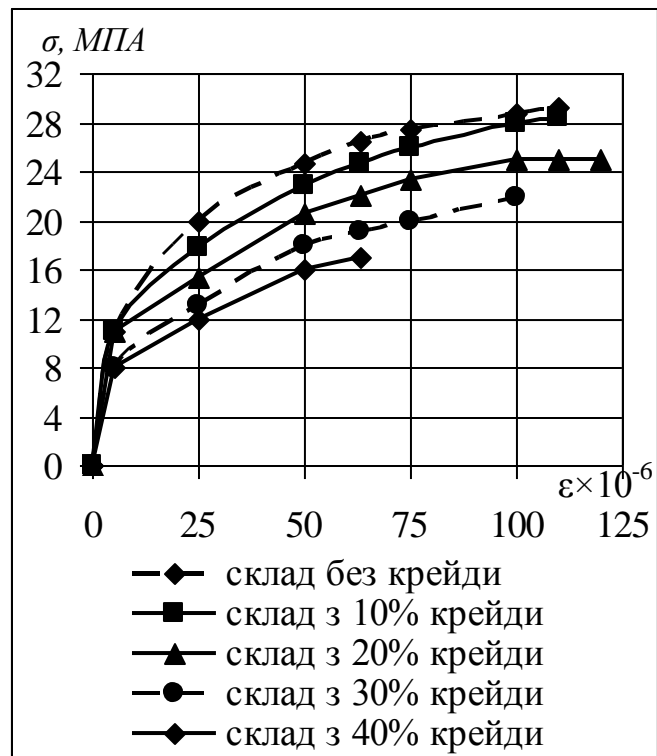


б)

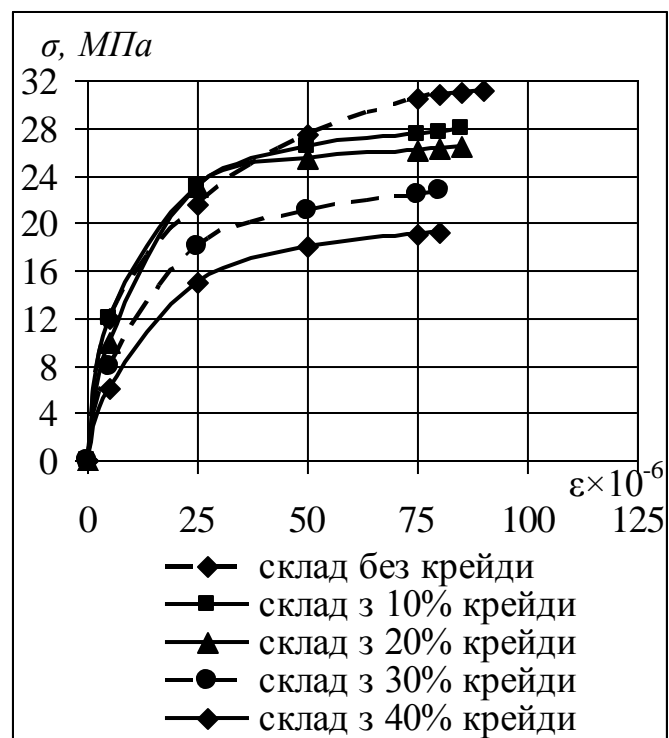
Рис. 4.15. Графік зміни поздовжніх деформацій зразків:

а) у віці 28 діб; б) у віці 1 року





а)



б)

Рис. 4.16. Графік змін поперечних деформацій:

а) у віці 28 діб; б) у віці 1 року

Отримані дані свідчать, що на початковому етапі у всіх зразків переважають пружні деформації, що обумовлені зміною міжатомних відстаней. Зразки ущільнюються і відповідно зменшуються в об'ємі. Цей період характеризується початком мікроруйнувань зразків. Мікротріщини виникають на межі зчеплення цементного каменя із заповнювачем.

При збільшенні навантаження мікроскопічні тріщини відриву утворюють видимі тріщини, які паралельні напрямленню дії зусиль, що мають стискаючий напрям. В цей період виникають пластичні деформації, які ведуть до руйнування бетонних зразків, при цьому бетонні зразки ведуть себе як пружнов'язкопластичне тіло (рис. 4.15 а, 4.16 а).

Зі збільшенням віку бетонних зразків деформативність знижується. Деформативність зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсною крейдою, знижується. Для зразків модифікованих 10 % і 20 % високодисперсної крейди, спостерігається підвищення граничних деформацій у віці 1 року (рис. 4.15 б, 4.16 б).

Основним показником деформативності бетону є модуль пружності. Значення модуля пружності характеризується пружнопластичними властивостями бетону і залежить від модулів пружності його складових.

Проведені експерименти показали, що значення модулів пружності всіх зразків нижче, ніж нормативні значення. Зі збільшення віку зразків модулі пружності збільшуються. У віці 180 днів найбільший модуль пружності характерний для зразку, модифікованого 10 % високодисперсної крейди. Модуль пружності зразку, модифікованого 20 % високодисперсної крейди, у віці 360 та 540 днів найбільший. Це можна пояснити тим, що у даному зразку відбувається зміна характеру пористості, зменшення об'єму мікропор, які заростають продуктами гідратації бетону (рис. 4.17).

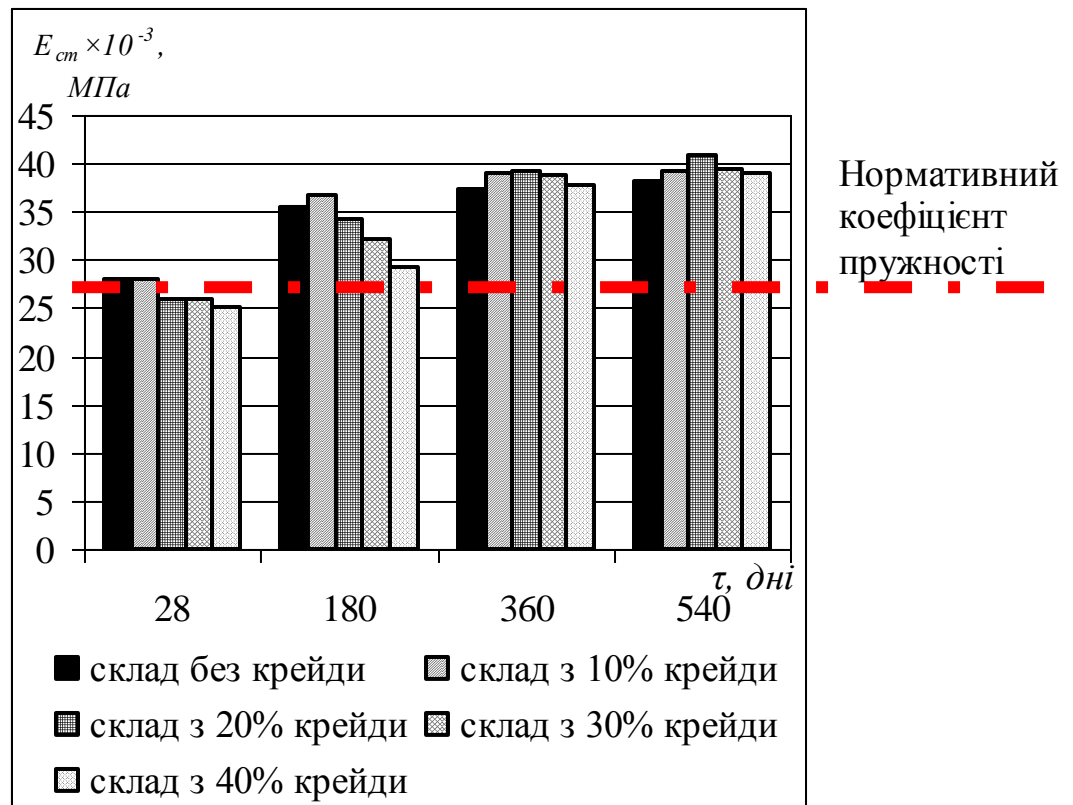


Рис. 4.17. Зміна значень навчального модулю пружності

Низьке значення модулю пружності спостерігається у зразку, модифікованого 40 % високодисперсної крейди, у будь-якому віці. Під час дослідження, встановлено, що зниження зчеплення цементного каменю із заповнювачем, що характерно для зразків, модифікованих 30 % і 40 % високодисперсної крейди, не веде до зниження модулів пружності порівняно з міцністю на стиск.

Одночасно з виміром деформацій визначалася приземна міцність. Аналіз проведених експериментів при визначенні приземної міцності встановлено, що для зразків у віці 28 діб характерно зменшення призмової міцності порівняно з контрольним зразком без добавки (рис. 4.18).

Динаміка зростання приземної міцності характерно для всіх зразків у віці 180 і 30 діб, при цьому слід зазначити, що найбільший приріст міцності спостерігається у зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди.

Приріст міцності становить 0,3 % порівняно з контрольним зразком без добавки крейди. Це можна пояснити тим, що відбувається збільшення кількості

низькоосновних гідросилікатів кальцію, що створюють щільну структуру і забезпечують міцне зчеплення цементного каменю із зернами заповнювача. Збільшення призменної міцності зразків, модифікованих 20 %, 30 % і 40 % високодисперсної крейди, більше, ніж у віці 28 днів, але все ж менше ніж у контрольного зразка без добавки крейди.

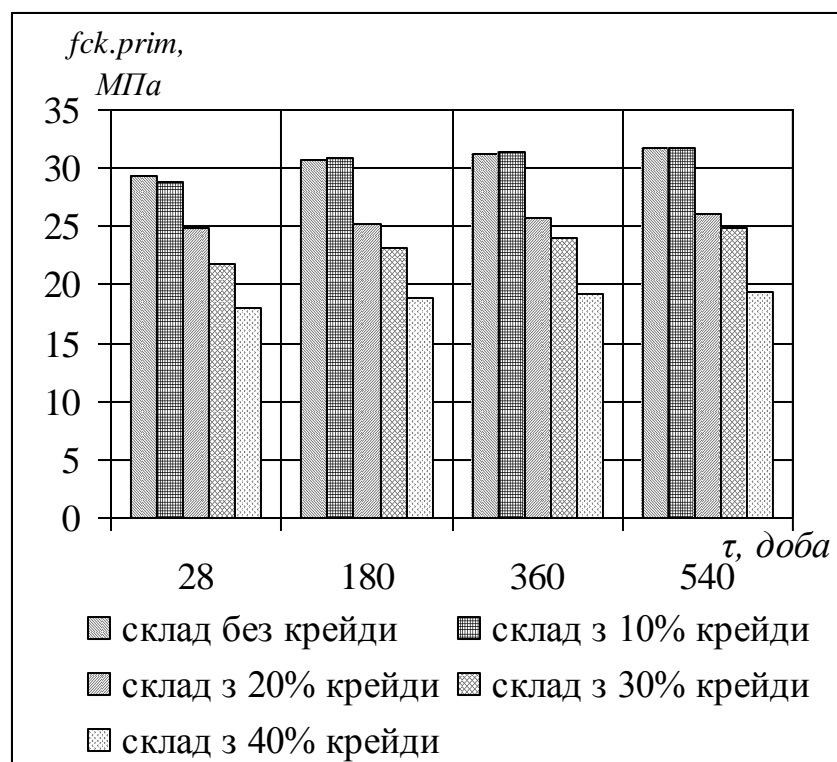


Рис. 4.18. Динаміка зміни кубкової та призменної міцності бетонних зразків

Подальші дослідження показали, що у віці 540 днів спостерігається уповільнення призменної міцності для зразків, модифікованих 20 %, 30 % і 40 % високодисперсної крейди, а для зразка, модифікованого 10 % високодисперсної крейди, у віці 540 днів призменна міцність дорівнює значенню контрольного зразка без добавки крейди.

Проведенні дослідження показують, що введення добавки високодисперсної крейди до складу в'язучого позитивно впливає на деформативність бетону і поліпшує пружньо-пластичні властивості бетону, а збільшення показнику модулю пружності веде до підвищення трещіностійкості, що сприяє поліпшенню експлуатаційних властивостей бетону [252].

### 5.3. Корозійна стійкість

Корозійна стійкість бетону залежить від фазового складу цементного каменю, оскільки розчинність та реакційна спроможність окремих його фаз суттєво відрізняється. Структура бетону визначає швидкість проникання агресивних іонів і відведення продуктів корозії, тобто протікання корозійних процесів [253, 254]. В основі корозійних процесів у конструкціях з бетону, що піддаються впливу морської води, агресивних підземних і виробничих стічних вод, які містять хлориди, сульфати, іони магнію, лежить взаємодія цих іонів з гідроксидом і гідроалюмінатами кальцію цементного каменю [253, 255]. При цьому об'єм продуктів реакції, що утворюються з одиниці об'єму компоненту цементного каменю, що реагує, може збільшуватися у 2-5 разів. Це обумовлює розвиток внутрішньої напруги, утворення тріщин і веде до корозійних пошкоджень конструкцій.

Хлориди викликають сольову корозію бетону тільки при наявності у конструкціях поверхонь, що випаровують, за рахунок кристалізаційного тиску солі, яка кристалізується під ній (корозія 3 виду згідно з В.М. Москвиним [253]. Бабушкін В.І. вважав [254], що кристалізаційний тиск реалізується через осмотичний тиск. При цьому хлориди найбільш небезпечні для сталевих арматур.

В основі корозійних процесів у сульфатному середовищі лежить взаємодія сульфат-іонів з алюмінатною фазою цементного каменю. Об'єм, що утворюється при цьому гідросульфоалюмінату кальцію трьох сульфатної форми – еtringіту в декілька разів перевищує об'єм компонентів цементного каменю, що реагують, і забезпечує високий внутрішній тиск і найбільш інтенсивну корозію 3 виду згідно з Москвиним [253]. При наявності сульфатів корозійна стійкість бетону обернено пропорційно вмісту алюмінатної фази у клінкері та гідроксиду кальцію у продуктах гідратації цементу.

Магnezійна корозія полягає у взаємодії солі магнію з гідроксидом кальцію цементного каменю. В результаті обмінної реакції утворюється гідроксид магнію, який представляє собою пухку масу і не має в'язучих властивостей [253].

Утворений гідроксид магнію є малорозчинним, що надає процесу незворотного характеру. В.І. Бабушкін вважав [254], що у магnezійній корозії додаткове руйнівний вплив також забезпечує осмотичний тиск і її можна віднести до корозії 3 виду як сольову і сульфатну. Відповідно, для запобігання корозії відсутні дані щодо сполук, що не вступають в обмінні реакції з іонами у розчинах.

Відповідно до експресної методики корозійна стійкість в'язучого компонента бетону оцінювалася за ступенем впливу агресивного середовища на фракцію 140-315 мкм подрібненого цементного каменю. Зміна величини седиментаційного осаду, що складається з продуктів корозії, які утворилися у цементному камені під дією агресивних розчинів, що наведені у розділі 2. Результати дослідження представлені в табл. 4.4 та на рис. 4.19.

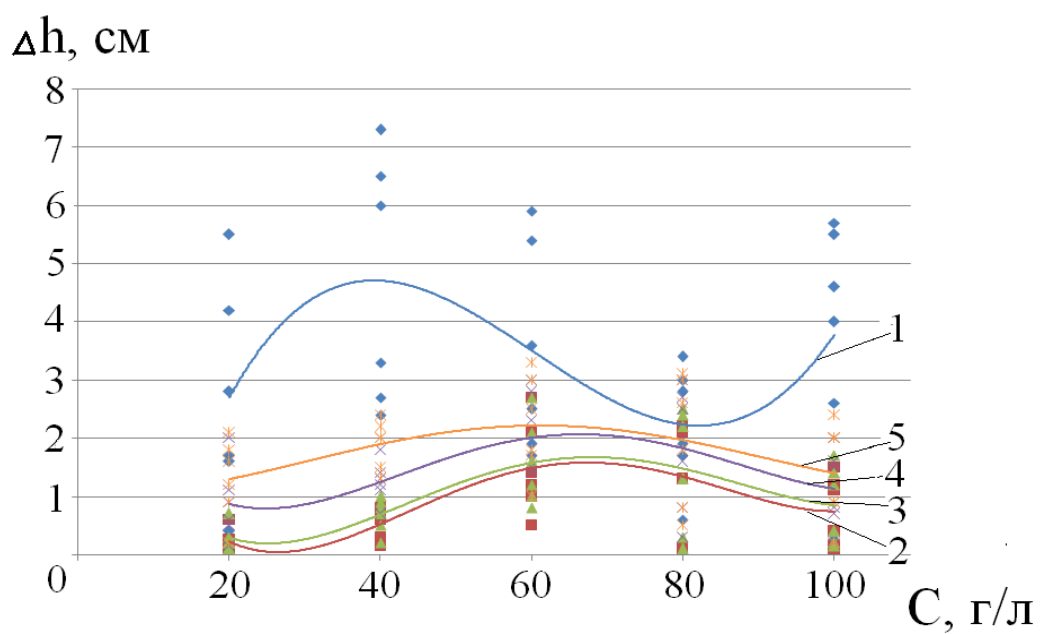
Таблиця 4.4

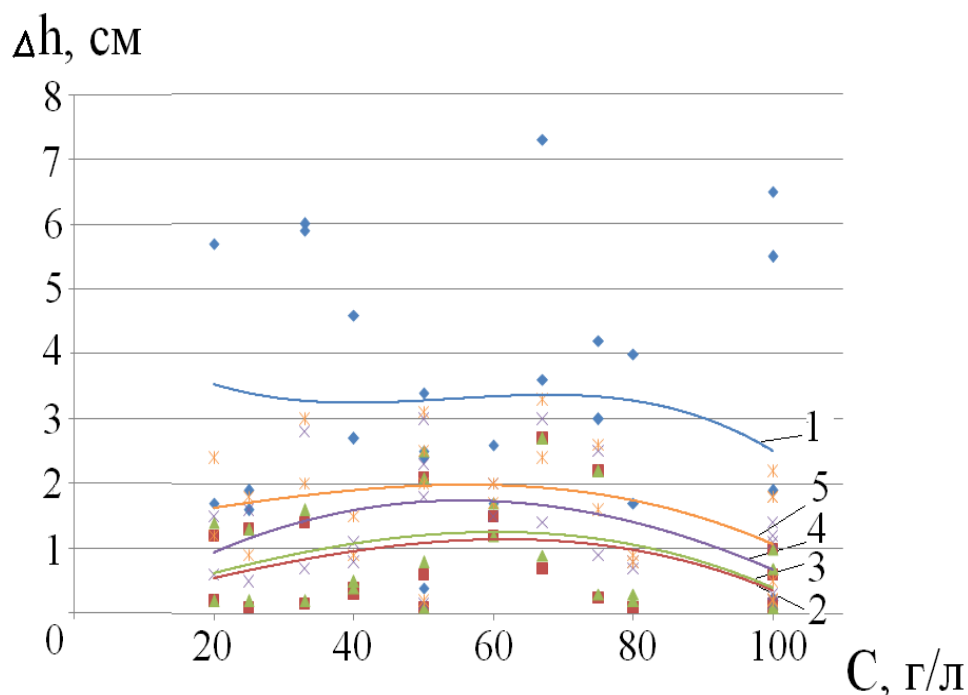
#### Результати дослідження корозійної стійкості щодо прийнятих розчинів

Висота осаду, см, для зразків з добавкою високодисперсної крейди, %				
0	10	20	30	40
6	7	8	9	10
0,2	0,1	0,1	0,15	0,22
0,2	0,1	0,1	0,15	0,22
2,8	0,1	0,2	2	2,1
1,7	0,2	0,2	0,6	1,2
1,6	0,1	0,2	0,5	0,9
0,4	0,1	0,1	0,15	0,2
4,2	0,25	0,3	0,9	1,6
5,5	0,6	0,7	1,1	1,8
3,3	0,8	1	1,3	1,3
2,4	0,6	0,8	1,8	2
2,7	0,3	0,5	1,1	1,5
6	0,15	0,2	0,7	2
7,3	0,7	0,9	1,4	2,4
6,5	0,6	0,7	1,2	2,2
5,4	0,5	0,8	1	1
5,9	1,4	1,6	2,8	3
3,6	2,7	2,7	3	3,3
1,7	1,2	1,2	1,5	1,7
2,5	2,1	2,1	2,3	2,5

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5
1,9	1	1	1,4	1,8
2,8	2,2	2,4	2,7	3
1,9	1,3	1,3	1,6	1,8
3,4	2,1	2,5	3	3,1
3	2,2	2,2	2,5	2,6
1,7	0,1	0,3	0,8	0,8
0,6	0,1	0,1	0,3	0,5
5,5	1,1	1,2	1,6	2
5,7	1,2	1,4	1,5	2,4
4,6	0,4	0,4	0,8	0,9
2,6	1,5	1,7	2	2
4	0,1	0,2	0,7	0,9
0,25	0,15	0,15	0,2	0,2





б)

Рис. 4.19. Залежність висоти седиментційного осадку ( $\Delta h$ ) подрібненого цементного каменю від концентрації  $C$  сульфатів (а) і солі магнію (б) у розчинах після 3-х місяців експозиції: 1 – бетону без добавки; 2, 3, 4, 5 – бетон з добавкою високодисперсної крейди, відповідно, 10, 20, 30, 40 % від сумарної маси цементу і крейди

Як видно на рис. 4.19 висота осадку продуктів корозії в'язучого, модифікованого високодисперсною крейдою у розчинах солі значно менше, ніж висота осадку продуктів корозії контрольного зразку.

Згідно з [253, 254] на процеси сульфатної корозії впливає наявність сульфат-іонів. Це підтверджено проведеними дослідженнями. Найбільш агресивними по відношенню до портландцементу і до в'язучого, модифікованого високодисперсною крейдою, є чотирьохкомпонентні розчини. За результатами визначення корозійної стійкості за експресною методикою були відібрані розчини для визначення коефіцієнту стійкості, у тому числі чотирьохкомпонентні розчини (12, 13, 17, 23), розчини, до складу яких входять хлориди магнію (27), тільки магnezіальні солі (31). В таблиці 4.5 наведені результати визначення коефіцієнту стійкості різних складів в'язучого.



## Коефіцієнт стійкості цементного каменю

$\frac{D}{C+D}$ %	Початкова міцність на стиск $f_{cd}$ , МПа	Коефіцієнт стійкості, %, в агресивному розчині (№ розчину)*					
		12	13	17	23	27	31
0	41,8	70	78	62	85	76	67
10	41,9	120	103	99	92	90	95
20	38,4	123	99	98	92	85	93
30	33,5	98	95	88	86	93	91
40	25,4	86	91	76	78	87	86

\* номер розчину згідно з розділом 2 таблиця 2.5

Отримані дані свідчать, що зразки з добавкою 10-20 % високодисперсною крейдою найбільш стійкі у всіх агресивних середовищах (коефіцієнт стійкості  $K_c$  перевищує 85 %), в той час як бетон без добавок в цих розчинах не дуже стійкий.

Введення добавки високодисперсної крейди до складу в'язучого в кількості 20 % веде до зниження початкової міцності цементного каменю. У зв'язку з цим оптимальна кількість добавки високодисперсної крейди становить 10-20 %. Високодисперсна крейда, що використовується в якості добавки, є суміш зерен кальциту (от 5 до 1 мкм) кутоподібною або окатаної форми. За даними [184] поверхня частинок органічних карбонатних порід, зокрема крейди, вкрита аморфною формою кремнезему. При взаємодії гідроксиду кальцію з аморфною формою кремнезему утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію. Згідно з [26] при гідратації цементу з карбонатними добавками можуть утворюватися гідратні новоутворення – гідрокарбоалюмінати кальцію.

Таким чином, використання високодисперсної крейди забезпечує підвищення корозійної стійкості цементного каменю в умовах впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони-магнію за рахунок зниження кількості гідроксиду кальцію, і можливо, зв'язування алюмінатної фази у стійкі продукти гідратації. Ефективність добавки високодисперсної крейди визначається не тільки її взаємодією з мінералами клінкеру, але й з ущільненням мікроструктури за

рахунок розміщення зерен добавки у проміжках між зернами цементу. Це створює більш щільну структуру цементного каменю.

Використання добавок високого ступеню дисперсності сприяє утворенню більш щільної структури, забезпечує зниження ефективного коефіцієнту дифузії агресивних іонів. Крім того, у приповерховому шарі утворюються продукти корозії, що кольматують пори і додатково перешкоджають проникнення агресивних речовин вглиб бетону конструкцій. При цьому кількість продуктів корозії, що утворюються, їх об'єм не перевищує критичних і не веде до виникнення розклинюючих зусиль, що викликають руйнування цементного каменю.

Таким чином, використання високодисперсної крейди забезпечує підвищення корозійної стійкості цементного каменю в умовах впливу агресивних розчинів, що містять сульфат-іони та іони магнію за рахунок зниження кількості вільного гідроксиду кальцію і, можливо, зв'язування алюмінатної фази у стійкі продукти гідратації [256-258].

Проведені дослідження показали, що введення добавки високодисперсної крейди підвищує стійкість бетону в агресивному середовищі. Добавка високодисперсного органічного кальциту – крейди в кількості 10-20 % суттєво підвищує корозійну стійкість бетону в агресивному середовищі, що містять хлориди, сульфати та іони магнію. Бетони, модифіковані високодисперсною крейдою, рекомендовано використовувати для конструкцій, що піддаються впливу морської води, агресивних підземних і виробничих стічних вод, що містять хлориди, сульфати та іони магнію.

#### **Висновок за розділом 4**

1. Виконано комплексні лабораторні дослідження з метою перевірки нових теоретичних уявлень і розробка бетонів з добавкою високодисперсної крейди.

2. Експериментально доведено збільшення щільності, міцності на стиск, міцності на розтяг при вигині бетонних зразків, модифікованих

високодисперсною крейдою кількістю 10-20 %. При цьому слід зазначити, що збільшення кількості високодисперсної крейди до 40 % веде до зниження міцності на стиск. Доведено, що зниження характеристик міцності на стиск менше, ніж відсоток високодисперсної крейди у бетонних зразках, виключення становить зразок на ПЦ П/Б-Ш-400, модифікований 40 % крейди у віці 28 діб. Введення пластифікатору в кількості 0,5 % веде до збільшення міцності на стиск і, відповідно, підсилює позитивні якості крейди.

3. Встановлено, що введення добавки високодисперсної крейди до складу в'язучого позитивно впливає на деформативність бетону та поліпшує пружньо-пластичні властивості бетону, а збільшення показника модулю пружності веде до підвищення трещіностійкості, що сприяє поліпшенню експлуатаційних властивостей бетону.

4. Доведено, що оптимальна кількість добавки високодисперсної крейди, що забезпечує підвищення морозостійкості, дорівнює від 10 % до 30 %, якщо середовищем насичення є хлорид натрію.

5. На підставі виконаних досліджень встановлено, що використання високодисперсної крейди в кількості 10-20 % суттєво підвищує корозійну стійкість бетону в агресивному середовищі, що містять хлориди, сульфати та іони магнію. Бетони, модифіковані високодисперсною крейдою, рекомендовано використовувати для конструкцій, що піддаються впливу морської води, агресивних підземних і виробничих стічних вод, що містять хлориди, сульфати та іони магнію.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

#### 5.1. Технологія введення високодисперсної крейди до складу бетонної суміші

З метою виявлення можливості зниження собівартості 1 тони бетону за рахунок зменшення витрат частини цементу і заміни частини цементу високодисперсною крейдою. Крейда відрізняється від щільних та міцних вапняків порід слабкою зцементованістю високодисперсних частинок, що складають його, легко відділяються друг від друга у процесі диспергації у водному середовищі. У зв'язку з цим був використаний спосіб введення крейди до складу бетону, що використовує особливості структури зазначеної породи.

Диспергування виконували за допомогою стислого повітря в ємкості з конічним днищем, що містили воду і крейду фракції від 0,1 до 20 мм. Після диспергації розмір частинок крейди у складі отриманої суспензії не перевищував 5 мкм. Твердого осадку, який містив нерозмучені частинки, практично не залишилось, це дозволяє отримати добавку високої дисперсності більше, ніж 10 тис.см<sup>2</sup>/г більш простим і дешевим способом.

З метою розробки раціональної технологічної схеми виробництва бетонів, модифікованих високодисперсною крейдою були визначенні основні етапи і процеси виконання робіт в наступній послідовності:

- подрібнення крейди до фракції 2÷5 мм;
- виготовлення суспензії з меленої крейди;
- додавання суспензії до в'язучого в кількості, що встановлено згідно з лабораторними дослідженнями;
- перемішування бетонної суміші до однорідного стану;
- виготовлення відповідних бетонних конструкцій.

Мелена крейда фракцією 2÷5 мм може бути доставлена на завод за допомогою самоскидів або залізних вагонів. Розвантаження сировини повинна

відбуватися у складських приміщеннях, при цьому необхідно виключити зволоження крейди. У разі доставлення на завод шматків крейди необхідно подрібнити її на заводському майданчику за допомогою валової дробарки.

Технологічна схема виробництва бетонної суміші представлена на рис. 5.1

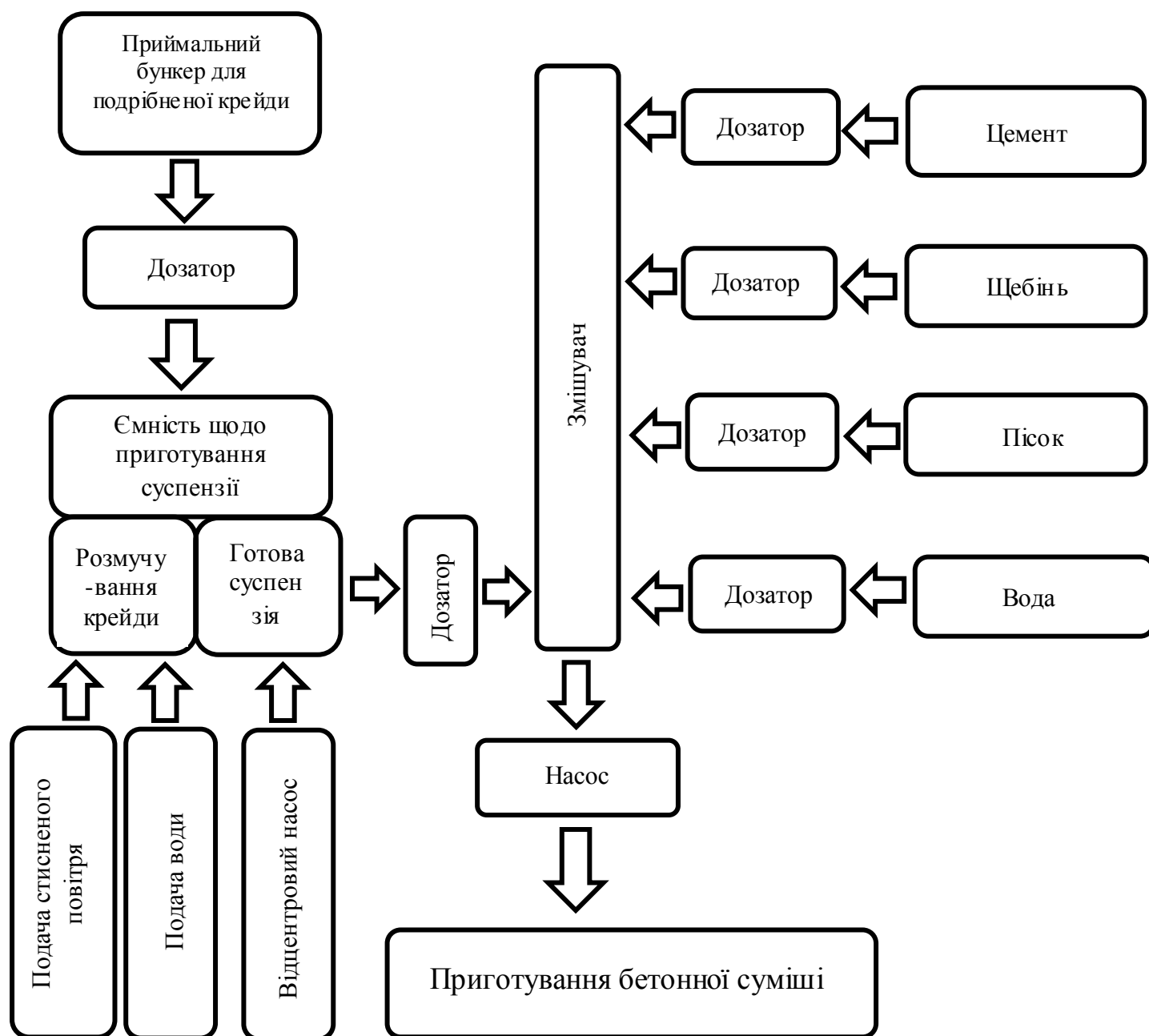


Рис. 5.1. Технологічна схема виробництва бетонної суміші

З приймального бункеру через дозатор сипучих матеріалів крейда потрапляє в ємність для виготовлення суспензії, яка складається з двох секцій. До однієї секції підводиться стиснене повітря і вода, за допомогою якої відбувається

розмучування крейди, а із другої секції під впливом відцентрованого насоса готова суспензія через дозатор потрапляє у змішувач, де відбувається змішування усіх компонентів бетонної суміші.

У разі поставок шматків крейди з кар'єрною вологістю доцільно організувати виготовлення крейдового шламу за допомогою млину мокрого подрібнення. Таким чином, концентрація крейди 50 % - 60 % може зберігатися не розшаровуючись довгий час у спеціальних ємностях.

Запропонований спосіб введення високодисперсної крейди до складу бетонної суміші дозволяє виключити попередню сушку і подрібнення основної породи до потрібної тонкості подрібнення, що дозволяє зекономити енергозатрати.

Слід зазначити, що запропонований спосіб введення високодисперсної крейди до складу бетонної суміші дозволяє вирішити екологічні питання. Виготовлення крейдової суспензії не пов'язано з пилоутворенням або з іншим шкідливим проявом. Наявність великих запасів хімічно чистої крейди виключає дефіцит добавки крейди і значні витрати, що пов'язані з транспортуванням сировини з кар'єрів до місця споживання.

## **5.2. Економічна оцінка технології виготовлення бетонної суміші, модифікованої високодисперсної крейди**

З метою зниження витрат в'язучого щодо досягнення потрібних показників контрольного складу бетону був виконаний підбір оптимального зернового складу заповнювачів і вводилася високодисперсна крейда. Це дозволило створити можливість економії цементу за рахунок поєднання характеристик високодисперсної крейди з гранулометричними характеристиками цементу і досягнення більш щільної упаковки зерен. В якості контрольного складу використовувався дрібнозернистий бетон згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008.

Для порівняння вартості сировини контрольного складу бетону та розроблених бетонів без урахування транспортних витрат на доставку матеріалів представлені в табл. 5.1, 5.2, 5.3.

Таблиця 5.1

**Матеріальні витрати контрольного бетону**

Сировина	Одиниці виміру	Вартість один. виміру, грн	Витрати матеріалів	Сума, грн
Цемент ПЦ І-500Н	кг/м <sup>3</sup>	1,60	377	603,2
Пісок	кг/м <sup>3</sup>	0,12	580	69,6
Щебінь фракції 5-10	кг/м <sup>3</sup>	0,34	420	142,8
Щебінь фракції 10-20	кг/м <sup>3</sup>	0,15	780	117,0
Вода	л/м <sup>3</sup>	0,03	180	5,6
<b>ВСЬОГО</b>				938,2

Таблиця 5.2

**Матеріальні витрати сульфатостійкого бетону**

Сировина	Одиниці виміру	Вартість один. виміру, грн	Витрати матеріалів	Сума, грн
1	2	3	4	5
Цемент сульфатостійкий	кг/м <sup>3</sup>	2,10	377	791,70
Пісок	кг/м <sup>3</sup>	0,12	580	69,6

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5
Щебінь фракції 5-10	кг/м <sup>3</sup>	0,34	420	142,8
Щебінь фракції 10-20	кг/м <sup>3</sup>	0,15	780	117,0
Вода	л/м <sup>3</sup>	0,03	180	5,6
ВСЬОГО				1126,70

Таблиця 5.3

**Матеріальні витрати розробленого бетону, модифікованого 10%  
високодисперсною крейдою**

Сировина	Одиниці виміру	Вартість один. виміру, грн	Витрати матеріалів	Сума, грн
Цемент ПЦ І-500Н	кг/м <sup>3</sup>	1,60	340	544
Пісок	кг/м <sup>3</sup>	0,12	580	69,6
Щебінь фракції 5-10	кг/м <sup>3</sup>	0,34	420	142,8
Щебінь фракції 10-20	кг/м <sup>3</sup>	0,15	780	117,0
Крейда	кг/м <sup>3</sup>	2,05	37	75,85
Вода	л/м <sup>3</sup>	0,03	168	5,04
ВСЬОГО				954,29

Для визначення економічної ефективності можна використати наступну формулу:



$$\frac{V_1}{V_k} = \frac{f_{cd}}{F_k} = \frac{C_1}{C_k} \quad (5.1)$$

де  $V_1$  – витрати бетону, модифікованого високодисперсною крейдою;

$V_k$  – витрати бетону контрольного зразку;

$F_{cd}$  – міцність бетону, модифікованого високодисперсною крейдою;

$F_k$  – міцність бетону контрольного зразку;

$C_1$  – вартість бетону, модифікованого високодисперсною крейдою;

$C_k$  – вартість бетону контрольного зразку.

Вартість компонентів  $1 \text{ м}^3$  бетону, модифікованого високодисперсною крейдою, вище на 2% вартості  $1 \text{ м}^3$  контрольного бетону. Проте, використав рівність відношення міцності ( $f_{cd}$ ), вартості (С) і витрат бетону (V) отримаємо фактичні витрати бетону.

Вартість компонентів  $1 \text{ м}^3$  бетону, модифікованого високодисперсною крейдою, нижче на 15% вартості  $1 \text{ м}^3$  сульфатостійкого бетону.

Розрахунок економічного ефекту щодо підвищення довговічності бетонів, модифікованих високодисперсною крейдою, піддається слабкому обліку. Орієнтовано, мінімальне підвищення відпускної ціни за рахунок підвищення якості бетону, зокрема водонепроникності, морозостійкості та корозійної стійкості, становить 5-10 %.

## 5.2. Використання результатів роботи

Результати лабораторних досліджень впливу добавки високодисперсної крейди підтверджені даними впровадження розробки. Наступним етапом роботи є використання розроблених бетонів у натурних умовах.

Розроблені бетони з добавкою високодисперсної крейди можливо використовувати в умовах, що піддаються впливу агресивних підземних і виробничих стічних вод, що містять хлориди, сульфати та іони магнію, а саме:

– для створення тротуарної плитки, бортових каменів;

- вхідних вузлів будинків;
- огорожувальних конструкцій споруд, що експлуатуються у мовах агресивного середовища;
- плит покриття;
- улаштування відмосток будинків.

Практичні положення дисертаційної роботи були запроваджені при будівництві житлового 9-ти поверхового будинку під час улаштування вхідного вузла (рис. 5.2) та монолітних ділянок покриття (рис. 5.3). Акти впровадження наведені у Додатках Б, В.



Рис. 5.2. Сходи вхідного вузла 9-ти поверхового житлового будинку



Рис. 5.3. Монолітна ділянка покриття

Виготовлення бетонної суміші для сходів вхідного вузла виконували у заводських умовах і доставлялися на майданчик за допомогою бетонозмішувача. Точне дозування усіх компонентів розробленого бетону, модифікованого високодисперсною крейдою, значною мірою забезпечується виготовленням бетонної суміші щодо заданих характеристик і забезпечення сталості цих характеристик у часі згідно з лабораторним складом.

Ефективність впровадження досліджень дисертаційної роботи полягає у поліпшенні фізико-механічних характеристик бетонів, зокрема водонепроникність, морозостійкість, корозійну стійкість, що веде до довговічності конструкцій за рахунок додавання до складу високодисперсної крейди.

Загальний економічний ефект досягнутий за рахунок:

- 1) зменшення витрат в'язучих матеріалів, зокрема цементу, зніжує вартість отриманих сумішей;
- 2) зниження енергоємність при виробництві і вирішування питання охорони навколишнього середовища;
- 3) збільшення терміну служби конструкцій, що експлуатуються в агресивному середовищі;

4) забезпечення цементного виробництва дешевою мінеральною сировиною, що відповідно, дозволить зекономити енергоресурси і капіталовкладення.

### **Висновки за розділом 5**

1. Запропоновано технологічну схему виготовлення бетонної суміші, модифікованої високодисперсною крейдою, що дозволяє економити енергозатрати.

2. Виконано розрахунок вартості виготовлення бетонних сумішей, модифікованих високодисперсною крейдою, необхідних для улаштування конструкцій.

3. Здійснено улаштування сходів вхідного вузла та монолітною ділянки при будівництві 9-ти поверхового житлового будинку у м. Харкові за адресою пр. Олександрівський, 67.

4. Визначено основні складові техніко-економічного ефекту від додавання високодисперсної крейди до складу бетонної суміші.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У результаті критичного аналізу літературних даних встановлено, що в Україні наявні значні запаси висококарбонатної крейди, яка як мінеральна добавка до цементів і бетонів не застосовується через занадто високу питому поверхню, водопотребу, липкість.

Встановлено, що незважаючи на те, що потенціалвизначальними іонами кальциту є катіони  $Ca^{2+}$ , який характеризується позитивним поверхневим зарядом, у крейди у водних дисперсіях спостерігається невелике від'ємне значення електрокінетичного  $\zeta$ -потенціалу з еквіпотенціальною точкою за рН 5–7. Це пояснюється наявністю на поверхнях частинок крейди внаслідок її органогенного походження відкладень аморфного кремнезему, гідратовані у водних дисперсіях поверхні якого забезпечують інтегральні негативні поверхневий заряд і  $\zeta$ -потенціал за рахунок потенціалвизначальних іонів  $OH^-$ . Наявність аморфного кремнезему на поверхні частинок крейди визначає інший характер її взаємодії з клінкерними мінералами, ніж з іншими карбонатними породами.

2. Висунуто гіпотезу щодо підвищення міцності, морозостійкості, корозійної стійкості цементного каменю за рахунок введення оптимальної кількості високодисперсної крейди та добавки-суперпластифікатора. Крейда забезпечує утворення гідрокарбоалюмінатів кальцію і низькоосновних гідросилікатів кальцію одночасно, а добавка-суперпластифікатор забезпечує зниження водоцементного відношення з урахуванням підвищеної водопотреби крейди.

3. Розвинуто теоретичні уявлення щодо процесів структуроутворення цементного каменю і бетону в присутності добавки високодисперсної крейди, за якими утворені кристалогідрати гідрокарбоалюмінатів кальцію (з позитивним електроповерхневим зарядом), частинки гелю низькоосновних гідросилікатів кальцію (з негативним зарядом) і частинки кальциту крейди, що не прореагували (з позитивним зарядом), забезпечують збільшення кількості електрогетерогенних контактів у мікроструктурі цементного каменю та більш щільне упакування її елементів.

4. У результаті фізико-хімічних досліджень і термодинамічних розрахунків підтверджено, що введення в бетон високодисперсної крейди та добавки-суперпластифікатора призводить до підвищення ступеня гідратації клінкерних мінералів, збільшення кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію та утворення гідрокарбоалюмінату кальцію.

5. Експериментально встановлено, що добавка високодисперсної крейди в кількості 10 % маси цементу обумовлює підвищення: міцності бетону на стиск – на 3,5 %; міцності на згин – на 11,4 %; водонепроникності – на 20 %; морозостійкості у воді – на 26 %, у розчині  $NaCl$  – на 28 %; корозійної стійкості в розчинах хлоридів – на 18 %, сульфатів – на 32 %, магнезійних – на 39 %.

6. Розроблено та впроваджено склади бетону класу C28/35 і C32/40, марки за водонепроникністю W6/W8 для конструкцій різного призначення, до водонепроникності і корозійної стійкості яких висувуються підвищені вимоги. Запропоновано технологічну схему виготовлення бетону з добавкою високодисперсної крейди. Результати досліджень впроваджені під час будівництва житлового будинку. Впровадження результатів досліджень забезпечило досягнення економічного ефекту 172,41 грн/м<sup>3</sup> бетону, обумовленого зниженням енергоресурсовитрат на виробництво конструкцій із бетону. Впровадження результатів досліджень забезпечить також підвищення довговічності конструкцій, міжремонтних термінів експлуатації будівель і споруд. Результати досліджень використовуються в навчальному процесі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бабушкин В.И. Теоретические и прикладные аспекты обоснования способов повышения прочности цементно-песчаных изделий на ранних стадиях твердения / [Бабушкин В.И., Костюк Т.А., Кондращенко Е.В., Салия Г.Ш.] // Наук. вісн. буд-ва. – Харків : ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 1998. – Вип. 2. – С. 10–16.
2. Бабушкин В.И. Коллоидно-химические аспекты повышения активности цемента для получения ячеистых и плотных бетонов и растворов без тепловой обработки / [Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Костюк Т.А., Момот В.И.] // Цемент Украины, 1997. – № 2. – С. 25–30.
3. Бабушкин В.И. Роль коллоидно-химических явлений в процессах формирования структурной и конечной прочности цементно-песчаных прессованных изделий / Бабушкин В.И., Костюк Т.А., Кондращенко Е.В. // Сб. тр. в по техн. химии. – Киев : УкрХО, 1997. – С. 264–267.
4. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т. 1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н. Плагин А.А. Плагин Л.В. Трикоз А.С. [и др.] – Київ : Наукова думка, 2011. – 336 с.
5. Бабушкин В.М. Влияние активных центров на прочность свежееотформованных мелкозернистых бетонов / [Бабушкин В.М., Плагин А.А., Костюк Т.А., Матвиенко В.А.] // Наук. вісн. буд-ва. – Харків : ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 1998. – Вип. 5. – С. 85–88.
6. Шангина Н.Н. Природа поверхности наполнителей в пенобетонах / Шангина Н.Н., Сватовская Л.Б., Комохов П.Г. [и др.] // Инженерно-химические проблемы пеноматериалов третьего тысячелетия: Сб. научн. тр. – СПб : ПГУПС, 1999. – С. 32–46.
7. Плагін А.А. Управління міцністю дрібнозернистого бетону одразу після формування на основі урахування електроповерхневих властивостей його складових / Плагін А.А., Костюк Т.О., Бабушкін В.І. // Наук. вісн. буд-ва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999. – Вип. 7. – С.63–67.

8. Плугин А.Н. Коллоидно-химические аспекты прочности и водостойкости различных вяжущих и композиционных материалов / А.Н.Плугин, А.А.Плугин // Proc.of 4th Intern. Conf. «Modern Building Materials, Structures and Techniques» (Vilnius, May 10–13 1995.) – Vilnius, 1995. – Vol.1. – P. 206–211.

9. Плугин А.Н. Природа коагуляционных контактов и их роль в обеспечении прочности и водостойкости вяжущих и композиционных материалов / А.Н.Плугин, А.А.Плугин // Создание новых композиционных материалов и повышение эксплуатационной надежности и сроков службы конструкций и сооружений на железнодорожном транспорте: Межвуз. сб. научн. тр. – Харьков: ХарГАЖТ, 1996. – Вып. 26. – Т. 1. – С. 28–29, 39–47, 217–220.

10. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т. 2. Теория твердения портландцемента / [А.Н. Плугин А.А. Плугин Л.В. О.А. Калинин и др.]; Под ред. А.Н. Плугина. – Київ : Наукова думка, 2012. – 204 с.

11. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т. 3. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона конструкций из них / [А.Н. Плугин А.А. Плугин Л.В. О.А. Калинин и др.]; Под ред. А.Н. Плугина. – Київ : Наукова думка, 2012. – 287 с.

12. Zemei Wu. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC) / Zemei Wu, Caijun Shi, K.H. Khayat, Shu Wan // Cement and Concrete Composites, 2016. – Vol. 70. – P. 24 – 34.

13. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.; Под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. – М. : Стройиздат, 1986. – 108 с.

14. Высоцкий С.А. Оптимизация состава бетона с дисперсными минеральными добавками / Высоцкий С.А., Бруссер М.И., Смирнов В.П. и [др.] // Бетон и железобетон, 1990. – № 2. – С. 7 – 9.



15. Rahhal V. Role of the filler on Portland cement hydration at early ages / [V. Rahhal, V. Bonavetti, L. Trusilewicz, C. Pedrajas and R. Talero ] // Elsevier Magazine: Construction and Building Materials, 2012. – Vol. 27. – Issue 1. – P. 82–90.

16. «Эффект микронаполнителя» в технологии цементных бетонов и его природа / [Бабков В.В., Капитонов С.М., Онищенко И.В., Полак А.Ф.] // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении : тезисы докладов всес. кон-ция ( Белгород: БТИСМ, 23-25 мая 1989). – Белгород, 1989. – Ч. 4. – С. 54–55.

17. Зоткин А.Г. Микронаполняющий эффект минеральных добавок в бетоне / Зоткин А.Г. // Бетон и железобетон, 1994. – № 3. – С. 7–9.

18. Красный И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя / Красный И.М. // Бетон и железобетон, 1987. – № 5. – С. 10–11.

19. Бутт Ю.М. Быстротвердеющий цемент / Бутт Ю.М. – М.: Промстройиздат. Сб. трудов по химии и технологии силикатов, 1957. – С. 193–207.

20. Власов В.К. Механизм повышения прочности при введении микронаполнителя / Власов В.К. // Бетон и железобетон, 1988. – № 10. – С. 9–11.

21. Пантелеев А.С. Цементы с минеральными добавками – микронаполнителями / Пантелеев А.С., Колбасов В.М. – М.: Новое в химии и технологии цемента, 1962. – С. 155–164.

22. Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі / [К.К. Пушкарьова, Л.Й. Дворкін, О.В. Градобоев та інш.] – Київ : Задруга, 2014. – 272 с.

23. Кононова О. В. Бетоны с минеральными добавками : Монография / О.В. Кононова, Л.М. Добшиц. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2014. – 168 с.

24. Зоткин А.Г. Бетоны с эффективными добавками : Учебно-прак. пособие / Зоткин А.Г. – М.-Вологда : Инфра – Инженерия, 2014. – 160 с.

25. Тандилова К.В. Многокомпонентные цементы / [Тандилова К.В., Торозова М.Р., Мчедлов-Петросян О.П. и др.] // Основы повышения

эффективности производства и качества цемента: мат-лы XV Всесоюз. совещания–семинара начальников ОТК (лабораторий) цементных заводов. – Москва, 1990. – С. 68.

26. Тимашев В.В. Свойства цемента с карбонатными добавками / Тимашев В.В., Колбасов В.М. // Цемент, 1981. – № 10. – С. 10 – 12.

27. Ильина Л.В. Цементные материалы с минеральными микронаполнителями / Ильина Л.В., Гичко Н.О. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований : материалы конф. – 2013. – № 8. – С. 122 – 124.

28. Кривенко П.В. Цементи з високим вмістом мінеральних домішок природного і техногенного походження / П.В.Кривенко, О.М. Петропаловский, О.Г. Гелевера // Будівництво України, 2006. – № 1. – С. 39–45.

29. Иващенко, Ю.Г. Оценка влияния минеральных добавок природного и техногенного происхождения на кинетику формирования прочности мелкозернистого бетона / Ю.Г. Иващенко, Н.А. Козлов, Д.К. Тимохин // Инженерный вестник Дона, 2013. – № 2(25). – Т. 13. – С. 25 – 29.

30. Заиченко Н.М. Комплексная модификация микроструктуры композиционных материалов на основе минеральных вяжущих веществ: электростерическая стабилизация минеральных дисперсий / Заиченко Н.М. // Зб. наук. праць Укр. держ. ун-ту залізнич. трансп.: обрані праці 4-ї Міжнар. наук. – практ. конф., 2013. – Вип. 138. – С. 40 – 50.

31. Шахова Л.Д. Микроструктура композиционных цементов / Л.Д.Шахова, Д.Е. Кучеров // Цемент и его применение, 2010. – № 5. – С. 108–110.

32. Korenkova S.F. Improving durability of cement composite materials / S.F. Korenkova, Yu.V. Sidorenko // ScienceDirect. Procedia Engineering. XXIV R-S-P seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (24RSP) (TFoCE 2015), 2015. – № 111. – P. 420–424.

33. Добшиц Л.М. Влияние цементного камня при различной дисперсности цемента и наполнителя на долговечность бетонов / Добшиц Л.М., Кононова О.В. // Технологии бетонов, 2014. – № 5. – С. 37. – 43.

34. Коренькова С.Ф. Нанодисперсное техногенное сырье для получения многокомпонентных сырьевых смесей / С.Ф. Коренькова, А.М. Гурьянов, Ю.В. Сидоренко // Сухие строительные смеси, 2012. – № 3. – С. 17 – 19.
35. Химические и минеральные добавки в бетон / Под общей ред. А. Ушерова-Маршака. – Харків : Колорит, 2005. – С. 86 – 91.
36. Плугин А.А. Повышение водостойкости гипса добавками микронаполнителей / [А.А. Плугин, С.В. Воронин, О.С. Борзяк, А.С. Ефименко] // Наук. вісн. буд-ва. Харків : ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2016. – № 2 (84). – С. 239–242.
37. Калашников В.И. Роль дисперсных наполнителей в бетонах нового поколения / [Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Г.П., Сехспосян Г.П.] // Известия вузов. Строительство, 2014. – № 7 (667). – С. 11–21.
38. Бердов Г.И. Повышение свойств композиционных строительных материалов введением минеральных микронаполнителей / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко [ и др.] // Стройпрофи. Бетон, 2012. – № 2. – С. 26–29.
39. Баженов Ю.М. Технология бетонов: учебник / Баженов Ю.М. – М. : Изд-во АСВ, 2007. – 528 с.
40. Тейлор Х. Химия цемента / Пер. с англ. А.И. Бойковой и Т.В. Кузнецовой. – М. : Мир, 1996. – 481 с.
41. Копаница Н.О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / Н.О. Копаница, Л.А. Аниканова, М.С. Макаревич // Строительные материалы, 2002. – № 9. – С. 2–3.
42. Хирис Н.С. Анализ влияния шлакового микронаполнителя на процессы формирования структуры высоконаполненного мелкозернистого бетона / Хирис Н.С., Акчурина Т.К. // Вестник ВолгГАСУ. Сер. : Строительство и архитектура, 2013. – Вып. 33 (52). – С. 97–101.
43. Морозов Н.М. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства песчаных бетонов / Морозов Н.М., Боровских И.В., Галлеев А.Ф. // Инновационная наука, 2016. – № 9 (21). – С. 73 – 75.

44. Тараканов, О.В. Формирование структуры наполненных цементных материалов / О.В. Тараканов, Е.О. Тараканова // Инженерно-строительный журнал, 2009. – № 8. – С. 13 – 16.

45. Добавки в бетон / под ред. Рамачандран В., Фельдман Р., Дж.Бодуэн. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.

46. Наполнители для полимерных композиционных материалов : Справочное пособие / [Под ред. Бабаевского П.Г.]. – М. : Химия, 1981. – 736 с.

47. Макаревич М.С. Сухие строительные смеси, наполненные тонкодисперсными минеральными добавками / Макаревич М.С., Печатнова Л.А., Нижникова Е.М. // I Всероссийская научн. практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых : Томск, 2005. – С. 141–142.

48. Бенштейн Ю.И. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на карбонатной подложке / Бенштейн Ю.И. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М. : МГУ, 1974. – Вып. 68. – С. 16–22.

49. Бутт Ю.М. Влияние состава цемента и условия твердения на формирование структуры цементного камня / Бутт Ю.М., Колбасов В.М. // 6-й Международный конгресс по химии цемента. – М., 1976. – Т. 11, кн. 1. – С. 281–283.

50. Вагнер Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Вагнер Г.Р. – Київ : Наукова думка, 1980. – 200 с.

51. Ольгинский А.Г. Влияние удельной поверхности мономинеральных наполнителей на структурообразование цементных микробетонов / Ольгинский А.Г. // Железнодорожные шпалы : Труды ХИИТа. – М. : Транспорт, 1969. – Вып. 109. – С. 45–50.

52. Ольгинский А.Г. Влияние среды на адаптацию зоны контакта заполнителей цементного камня в бетоне / Ольгинский А.Г. // Бетон и железобетон, 2000. – № 1. – С. 5–8.

53. Ольгинский А.Г. Особенности контактообразования в цементных бетонах с минеральными микронаполнителями / Ольгинский А.Г. // Вісник ДонДАБА, 2004. – Вип. 1 (43), т.1. – С. 134–140.

54. Красовский П.С. Физико-химические основы формирования структуры цементных бетонов : Учеб. пособие / Красовский П.С. // Хабаровск : ДВГУПС, 2013. – 204 с.
55. Sanytsky M. Influence of ultrafine ground fly ash on the microstructure and properties of cementitious materials / [M. Sanytsky, B. Rusyn, J. Halbiniak, Jo. Szymanska] // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym, 2013. – № 2(12). – P. 96–102.
56. Бутт Ю.М. Общая технология силикатов / Бутт Ю.М. – М. : Стройиздат, 1976. – С. 58-96.
57. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В. – М. : Высшая школа, 1973. – С.100–111, 242–243.
58. Выродов И.П. О некоторых основных аспектах теории гидратации минеральных вяжущих веществ и формирования прочности цементного камня: автореф. дис. на соиск. науч. степени, докт. хим. наук. / Выродов И.П. – Ленинград : [б. и.], 1970. – 24 с.
59. Dowd W.M. reactive Powder Concrete for Bridge Construction. // Materials and Construction – Exploring the Connection: the 5–th Materials Engineering Cong, 1999: Proc. – Cincinnati (Ohio), 1999. – P. 1–8.
60. Metha P.K. The Role of  $C_3A$  in Sulfata Attack on Cements. General Report / Metha P.K. // 7-th Internation Congress on the Chemistry of Cement, V.IV. – Paris, 1980. – P. 564–566.
61. Weerdt K. De. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste / K. De Weerdt, D. Orsáková, M.R. Geiker // Cement and Concrete Composites, 2014. – Vol. 65. – P. 30–40.
62. Balonis M. Glasser Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems / M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F.P.// Cement. Concrete Research, 2010. – Vol. 40. – P. 1009–1022.
63. Ольгинский А.Г. Процессы гидратации портландцемента с минеральной пылью различного состава / Ольгинский А.Г. // Изв. вузов. Строительство, 1991. – № 12. – С. 50–53.

64. Беличенко Е.А. Исследование физико-химических свойств дисперсных материалов / Е.А. Беличенко, С.Н. Толмачев // Наукові нотатки: міжвузівський зб. – Луцьк, 2014. – Вып. № 45. – С. 31–36.

65. Грушко И.М. Влияние пылевидных фракций песка на поровую структуру бетона / Грушко И.М., Мельник Ю.М., Кондратьева И.Г. [ и др.] // Строительные материалы и конструкции, 1989. – № 3. – С. 37–38.

66. Дворкин Л.И. Эффективность минеральных и химических добавок в бетон / Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. // Рівне : Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди, 2005. – Вып. 13. – С. 12–22.

67. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона / Пер. с англ. Б.С. Левмана; [под ред. С.М. Рояка] – М. : Госстройиздат, 1961. – 646 с.

68. Козлова В.К. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ: Монография / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, Ю.А. Ильевский – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2005. – 163 с.

69. Ольгинский А.Г. Особенности контактообразования в цементных бетонах с минеральными микронаполнителями / Ольгинский А.Г. // Вісник ДонДАБА, 2004. – Вып. 1 (43). – Т.1. – С. 134–140.

70. Мчедлов-Петросян О.П. Особенности минералообразования кристаллогидратов в присутствии мономинеральных тонкодисперсных наполнителей / Мчедлов-Петросян О.П., Ольгинский А.Г. // Экспериментальное исследование минералообразования. – М. : Наука, 1971. – С. 262–268.

71. Мчедлов – Петросян О.П. ИК-спектры продуктов гидратации в системе «портландцемент – минерал – заполнитель – вода» / Мчедлов – Петросян О.П., Ольгинский А.Г., Фольке К. // Изд. вузов : Строительство и архитектура, 1973. – № 8. – С. 50–55.

72. Мчелов-Петросян О.П. Исследование гидратации цемента с высокодисперсным мономинеральным наполнителем / Мчелов-Петросян О.П., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. // Журнал прикладной химии, 1969. – Т. XLII, вып. 1. – С. 196–199.

73. Каприелов С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / Каприелов С.С. // Бетон и железобетон, 1995. – № 4. – С. 16–20.
74. Справочник по химии цемента / [Под редакцией Волковского Б.В. и Судакаса Л.Г.] – Л. : Стройиздат, 1980. – 224 с.
75. Соломатов, В.И. Микроструктура и свойства цементного камня с тонкомолотыми пористыми наполнителями / Соломатов В.И., Грдземишвили Н.Д., Казанский В.М. // Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1991. – № 2. – С. 35–41.
76. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / [Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В.] – Київ : Будівельник, 1991. – 144 с.
77. Плуґін О.А. Електричні впливи на бетон / [Плуґін О.А., Борзяка О.С., Мартинова В.Б., Холюшев О.К.]; [за ред. д.т.н., проф. А.А. Плуґіна, і д.т.н., проф. М.М. Зайченко]. – Харків – Макіївка : видавництво Форт, 2013. – 298 с.
78. Дворкин Л.И. Эффект активных наполнителей в пластифицированном бетоне / Дворкин Л.И. // Строительство и архитектура, 1988. – № 9. – С. 53–57.
79. Дворкін Л.Й. Основи бетонознавства / Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. – Київ : Основа, 2007. – С. 42–43, 160, 165, 169, 176.
80. Дворкин Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н. [ и др. ] ; [под ред. Л.И. Дворкина] – Київ : Будивельник, 1991. – 139 с.
81. Соломатов В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер Н.Г. – М. : Стройиздат, 1988. – С. 5–161.
82. Аршинніков Д.І. Порівняльний аналіз мінералогічного складу природної крейди родовищ України / Аршинніков Д.І., Свідерський В.А. // Technology audit and production reserves, 2015. – Vol. 4, № 4 (24). – P. 7-11.

83. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих веществ / Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. // Киев : Госуд. изд-во лит-ры по стр-ву и арх-ре УССР, 1958. – С. 5–16, 49–66.

84. Назарова, В.В. Интенсификация процесса производства тонкодисперсного мела для композиционных материалов: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технология силикат. и тугоплав. неметалл. мат-лов» / Назарова В.В. – Белгород, 2012. – 17, [1] с., включ. обл. : ил., табл.– Библиогр. 17.

85. Маилян, Р.Л. Пористые карбонатные заполнители и бетоны на их основе / Маилян Р.Л. – М. : Стройиздат, 1974. – С. 14.

86. Акимов А.В. Сульфатостойкость бетона на отходах камнедробления известняков / А.В. Акимов, Н.И. Крыжановский [и др.] // Пути экономии цемента при производстве бетона и железобетона : тез. докл. науч. – тех. семинара. – Челябинск. – 1989. – С. 51.

87. Винник Э.М. Петрографическое исследование бетона на карбонатном песке / Винник Э.М. // Добыча и переработка нерудных строительных материалов: Сб. трудов ВНИИНеруд. – М. : Стройиздат, 1962. – Вып. 1. – С. 143.

88. Влияние добавки молотого известняка на прочность цемента / РЖ 19М. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, 1990. – Серия 19. – № 18. – С. 46-49.

89. Воробьев А.А. Исследование влияния карбонатных микрозаполнителей на свойства автоклавного газобетона: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец. : 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Воробьев А.А. – М., 1969. – 18 с.

90. Грушко И.М. Влияние отходов нерудной и химической промышленности на прочность и ползучесть бетона / Грушко И.М., Дегтярева Э.В., Маслов В.В. [и др.] // Изв. вузов : Строительство и архитектура, 1989. – № 1. – С. 57–69.



91. Дорожеев В.С. Исследование керамзитобетона на карбонатном песке и цементно-зольном вяжущем / Дорожеев В.С., Зинченко С.В., Луцкий Е.С. [ и др.] // Вісник ОДАБА, 2008. – № 32. – С. 4–10.

92. Елфимов В.И. Роль карбонатных микронаполнителей в цементных бетонах / Елфимов В.И., Воробьев А.А. // Мат-лы науч.-практ. семинара : Проблемы создания композиционных материалов из отходов промышленности; под ред. д.т.н., С.И.Павленко. – Новокузнецк, СибГИУ, 2001. – С. 12–18.

93. Елфимов В.И. Влияние карбонатных добавок на долговечность ячеистых бетонов / Елфимов В.И., Воробьев А.А. // Вестник РУДН. Серия Инженерные исследования, 2001. – Вып. 1. – С. 86–89.

94. Еременок П.Л. Основные свойства бетонной смеси и бетонов на заполнителе из отходов камнедобычи известняка / Еременок П.Л., Кузнецова И.И., Камышев А.В. – Кишинев : Изд-во ЦК КП Молдавии, 1971 – С. 13–40.

95. Заиченко Н.М. Мелкозернистые бетоны с модифицированными карбонатными наполнителями / Заиченко Н.М. // Стр-во, материаловедение, машиностроение : сб. науч. трудов. – Днепропетровск : ПГАСА, 2005. – Вып. 35, ч. 1. – С. 219–226.

96. Заиченко Н.М. Высокопрочный тонкозернистый бетон с комплексно модифицированной микроструктурой / Заиченко Н.М. – Макеевка : ДонНАСА, 2009. – С. 20–24, 128–130.

97. Коваль С.В. Анализ влияния молотого известняка – ракушечника как наполнителя бетонной смеси / Коваль С.В. // Бетони і розчини з використанням ефективних добавок та відходів промисловості. Мат-лі наук.–тех. семін.: Структура. Властивість та склад бетону. – К. : ТОВ Поліпром, 2008. – С. 185–190.

98. Кондратьева И.Г. Влияние карбонатных заполнителей на свойства цементобетона / Кондратьева И.Г., Толмачев С.Н. // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов : тез. докл. республ. конф. – Харьков, 1989. – С. 194.

99. Конючков В.В. Применение отходов известняка в производстве растворов и бетонов [Текст] / Конючков В.В., Коновалова О.В. // Физико–

химические проблемы материаловедения и новые технологии : тез. док. Всесоюз. конф., Белгород, 1991. – С. 37.

100. Костарева О.В. Повышение эффективности использования отсевов дробления карбонатных горных пород в бетоне : автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Костарева О.В. – М., 1987. – 18, [1] с., включ. обл. : ил., табл.– Библиогр. 17.

101. Кривенко П.В. Заповнювачі для бетону : Навч. посібник / Кривенко П.В. – Київ : ФАДА ЛТД, 2001. – 297 с.

102. Липатов Л.П. Эффективность использования карбонатных песков в мелкозернистых бетонах и растворах / Липатов Л.П., Раскопин В.С. – Пермь : Трест Оргтехстрой, 1965. – С. 7–14.

103. Литвяк В.И. Получение бетонов с заданными строительно-техническими свойствами на отходах камнедробления известняков: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец.: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Литвяк В.И. – Днепропетровск, 1983. – 18 с.

104. Лотов В.А. Регулирование реологических свойств газобетонной смеси различными добавками / Лотов В.А., Митина Н.А. // Строительные материалы, 2002. – № 10. – С. 12–15.

105. Любимова Т.Ю. О свойствах контактной зоны на границе между вяжущим и заполнителем в бетоне: Тр. НИИЖБ / Любимова Т.Ю., Пинус Э.Р. – М. : Госстройиздат, 1962. – Вып. 28. – С. 196–211.

106. Маилян Р.Л. Бетон на карбонатных заполнителях / Маилян Р.Л. – Ростов : Изд-во Ростовского ун., 1967. – С. 10–272.

107. Макаревич, М.С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками заполнителях: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец.: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Макаревич М.С. – Томск, 2005.– 21, [1] с., включ. обл. : ил., табл.– Библиогр. 19 – 20.

108. Митин А.Р. Комплексное использование известняков в производстве бетона / Митин А.Р., Пряник В.И. // Строительные материалы и конструкции, 1988. – № 2. – С. 15.

109. Паламар З.С. Влияние карбонатного микронаполнителя на свойства цементно-мозаичной плитки / Паламар З.С. // Строительные материалы и конструкции, 1986. – № 4. – С. 20–21.

110. Пикалов Н.Н. Об экономии цемента в строительстве. Исследования по строительству. Управление и экономика / Пикалов Н.Н. – Таллин: Валгус, 1986. – С. 31–40.

111. Пинус Э.Р. Цементнобетонное основание и покрытия на автомобильных дорогах из местных материалов / Пинус Э.Р., А.М. Шейнин, В.М. Коршунов [ и др.]. – М. : Транспорт, 1973. – С. 65.

112. Платонов Э.Ф. Бетоны на малопрочных карбонатных щебнях для сельскохозяйственного строительства: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец.: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Платонов Э.Ф. – Херсон, 1981. – 22 с.

113. Платонов Е.Ф. Стійкість бетонів на карбонатних заповнювачах проти вуглекислої агресії / Платонов Е.Ф., Нешина К.Е. // Бетон и железобетон в Украине, 2010. – № 1 (53). – С. 10–13.

114. Платонов Э.Ф. Особенности твердения цемента в присутствии карбонатных заполнителей / Платонов Э.Ф., Нешина. К.Э. // Состояние современной строительной науки: IX Межд. научно-практ. интернет – конф. 12–19 мая 2011 р. – С. 21–24.

115. Платонов Э.Ф. Поведение карбонатного бетона при длительном действии нагрузок / Платонов Э.Ф. // Состояние современной строительной науки: IX – я Междунар. науч.-практ. интернет – конф., 12–19 мая 2011. – С. 25– 8.

116. Полак А.Ф. Твердения минеральных вяжущих веществ / Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. – Уфа : Башк. кн. изд., 1990. – 216 с.

117. Поляков Д.М. Анализ возможности использования молотого известняка – ракушечника для получения самоуплотняющегося бетона / Поляков Д.М. // Вісник ОДАБА, 2009. – № 35. – С. 275–281.

118. Поляков Д.М. Самоуплотняющийся бетон с использованием карбонатного наполнителя / Поляков Д.М. Коваль С.В. // Вісник ДонДАБА, 2010. – № 1 (81). – С. 107–112.

119. Малова Е.Ю. Композиционные портландцементы с карбонатсодержащими добавками и бетоны на их основе: дис. ...канд. техн. наук : 05.17.11 / Малова Елена Юрьевна. – Барнаул, 2015. – 182 с.

120. Кононова О.В. Модифицированный искусственный камень на основе отсеков дробления карбонатных пород / Кононова О.В., Черепов В.Д. // Современные проблемы науки и образования : Технические науки, 2013. – № 1. – С. 227–234.

121. Зозуля П.В. Карбонатные породы как заполнители и наполнители в цементах, цементных растворах и бетонах [Электронный ресурс] / Зозуля П.В. // Статьи – Гипроцемент-наука: [сайт] / ЗАО «НИЦ «Гипроцемент – Наука». – Режим доступа: <http://www.giprocement.ru/about/articles.html/p+25> (6.10.2009).

122. Кононова О.В. Композиционные материалы на основе модифицированных отсеков дробления карбонатных пород / Кононова О.В., Черепов В.Д., Солдатова Е.А. // Известия КазГАСУ : Строительные материалы и изделия, 2011. – № 1 (15). – С. 165–171.

123. Шелихов Н.С. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов / Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. // Строительные материалы. – 2006. – С. 42–44.

124. Шелихов Н.С. Особенности карбонатного сырья Татарстана и его применение для производства местных строительных материалов / Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. // Известия КазГАСУ : Строительные материалы и изделия, 2010. – № 2 (14). – С. 297–302.

125. Татьянанина О.А. Исследование влияния тонкодисперсных карбонатных добавок на свойства растворов и бетонов / Татьянанина О.А. // Успехи в химии и химической технологии, 2008. – Т. XXII, № 7 (87). – С. 10–13.
126. Курятников Ю.Ю. Влияние карбонатных наполнителей на физико-механические свойства газобетона неавтоклавного твердения / Курятников Ю.Ю., Кольцова С.А., Земцова Т.С. // Вестник ТвГТУ, 2011. – Вып. 19 (128). – С. 44-49.
127. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С.П. Сивков // Цемент и его применение, 2008. – № 4. – С. 112-115.
128. Козлова В.К. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.А. Лихошерстов [и др.] // Цемент и его применение, 2012. – №3. – С. 53–57, 60.
129. Михеенков М. А. Влияние карбонатного наполнителя на свойства бетонов / М.А. Михеенков, С.А. Мамаев И.С. Анаскин // Технологии бетонов, 2011. – № 11 – 12. – С. 41 – 45.
130. Korenkova S.F. The quality management of cementitious building and special materials on the basis of nanotechnogenic raw products / Korenkova S.F., Sidorenko Yu.V. // 5th International Conference on Science and Technology 2015. Engineering Science, 2015. – P. 6–15.
131. Мамытов А.С. Модифицированные бетоны с использованием заполнителей из известняка / Мамытов А.С., Абдылдаева А.К., Бостонова К.Т. // Вестник КГУСТА, 2016. – № 1 (51). – С. 248–252.
132. Хозин В.Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков, И.Р. Сибгатуллин [и др.] // Строительные материалы, 2014. – № 5. – С. 76–83.
133. Мирюк О.А. Водоотделение в цементных суспензиях с добавками / Мирюк О.А. // Бетон и железобетон в Украине, 2011. – № 1 (59). – С. 5–7.
134. Митин А.Р. Комплексное использование известняков в производстве бетона / Митин А.Р., Пряник В.И. // Строительные материалы и конструкции, 1988. – № 2. – С. 15.

135. Нискевич М.Л. Повышение эффективности использования карбонатных пород для производства заполнителей бетона / Нискевич М.Л., Левкова Н.С. – М.: Информэнерго, 1971. – С. 12.

136. Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве. // Международный сборник научных трудов. – Новосибирск, 2013. – С. 51–60, 64–69, 97–111.

137. Столевич А.С. Пластифицированный керамитобетон на карбонатном песке / Столевич, А.С., Суханов В.Г. // Строительство и архитектура, 1986. – № 6. – С. 28.

138. Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві: збірник наук. праць. / [наук. ред. М.Ф. Друкований]. – Вінниця : ВНТУ, 2004. – 306 с.

139. Сучасні будівельні матеріали і конструктивні системи для зведення доступного житла та об'єктів інфраструктури / [К.К. Пушкарьова, А.М. Бамбура, Л.Й. Дворкин і інш.] – Київ: Вік-Принт, 2015. – 20 с. (ISBN 978-617-7185-09-2).

140. Федоркин С.И. Механохимическая активация известняков при высокоскоростном измельчении и ее роль в формировании свойств карбонатных материалов на силикат – натриевом вяжущем / Федоркин С.И., Лукьянченко М.А. // Инновационные технологии: Строительство. Материаловедение. Машиностроение: сб. науч. трудов, 2008. – С. 34-36.

141. Якубович М.А. Бетон и железобетон на ракушечниках и известняках / Якубович М.А. – Киев : Госуд. издат- во лит-ры по стр-ву и арх-ре УССР, 1958. – С. 15–66, 49–66.

142. Ящук В. Бетон и железобетон на заполнителях из легких, пористых известняков / Ящук В, Комышев А. – Кишинев : Картя Молдовеняскэ, 1972. – С. 8–48, 90.

143. Белов В. В. Карбонатные бетоны плотной и ячеистой структуры с дисперсным наполнителем / В. В. Белов, В. В. Купетников, П. В. Куляев // Вестник центрального регионального отделения Российской академии арх-ры и строит. наук : мат-лы акад. науч. чтений «Проблемы развития регионов в свете

концепции безопасности и живучести урбанизированных территорий». РААСН; ЮЗГУ. Курск ; Воронеж, 2013. – Вып. 12. –С. 234-242.

144. Hoshido S. XRD. Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone / Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao // Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology, 2006. – Vol. 4, № 3. – P. 357–367.

145. Chung-Ho Huang. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate / Chung-Ho Huang, Shun-Yuan Wang // Construction and Building Materials, 2013. – Vol. 43. – P. 174 – 183.

146. Leo G.Li. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete / Leo G. Li, Albert K.H. Kwan // Cement and Concrete Composites, 2015. – Vol. 60. – P. 17–24.

147. Asgersson H. Silica fume in cement and silane for counteracting of alkalisilica –reaction in olceland / H. Asgersson // Cement and Concrete Research, 1986. – Vol. 16, № 3. – P. 423–428.

148. Buil M. High strength mortars containing condensed silica fume / M. Buil, A. M. Paillere, B. Poussel // Cement and Concrete Research, 1984. – Vol. 14. – № 5. – P. 639–704.

149. Damtoft J.S. Concrete binders mineral additions and chemical admixtures: state of the art and challenges for the 21 st century / Damtoft J.S. // Creating with Concrete: the International Conference, 1999: Proc. Dundee (Scotland), 1999.– P. 1–15.

150. Joshi R.S. Strength and Durability of Concrete with High proportions of Fly Ash and Other Mineral Admixtures / [Joshi R.S., Day B.L., Landan B.W., Ward M.A.] // Durability of Building Materials, 1987. – P. 258–270.

151. Тейлор Х.Ф. Химия цемента / Тейлор Х.Ф. - М. : Мир, 1996. – 560 с.

152. Будников П.П. Взаимодействие клинкерных минералов с добавками при автоклавной обработки / Будников П.П., Баранов А.Т., Воробьев А.А. // Цемент, 1969. – № 2. – С. 8–10.

153. Бабкин Л.И. Определение прочности бетона на карбонатных заполнителях ультразвуком / Бабкин Л.И. // Бетон и железобетон, 1981. – № 11. – С. 8–9.
154. Пащенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Ю.Р. [и др.] – Киев : Выща школа, 1990. – С. 185–187.
155. Кудяков А.Н. Влияние зернового состава и вида наполнителей на свойства строительных растворов / Кудяков А.Н., Аниканова Л.А. Копаница Н.О. [и др.] // Строительные материалы, 2000. – № 11. – С. 28.
156. Ярлушкина С.Х. Физико-химические процессы и их роль в формировании прочности контакта цементного камня с заполнителем / Ярлушкина С.Х. // Структурообразование бетона и физико-химические методы его исследования : Сб. НИИЖВ МС, 1980. – С. 60-69.
157. Dhir R.K. Activation and acceleration of Portland cement. / GGBS blends using cement KsIn dust (CKD) / Dhir R.K., Dyer T.D., Halliday J.E. // Creating with Concrete: the International Conference, 1999: Proc. Dundee (Scotland), 1999. – P. 361–370.
158. Czamezki L. Domieszki do betony. Mozliwosci i ogramczenia / Czamezki L. // Budownictwo, tehnologia, architektura, 2003.– № 3. – P. 4–6.
159. Nehdi M. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement – based materials / Nehdi M. // Cement and Concrete Research, 2000. – Vol. 30. – № 10. – P. 1663–1669.
160. Bullard Jeffrey W. Mechanisms of cement hydration / Jeffrey W. Bullard, Hamlin –M. Jennings, Richard A. Livingston, [etc.] // Cement and Concrete Research, 2011.– № 41. – P. 1208–1223.
161. Hoshino S. XRD. Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone / Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao // Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology, 2006. – Vol. 4, № 3. – P. 357–367.



162. Sahu V. The Use of Fly Ash and Lime Sludge as Partial Replacement of Cement in Mortar / Sahu V., Gayathri V. // *International Journal of Engineering and Technology Innovation*, 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 30–37.
163. Effect of ultrafine powder on the concrete / [N. Fend, X. Fend, T. Hao, F. Xing] // *Cement and Concrete Research*, 2002. – Vol. 32. – № 4. – P. 623–627.
164. Кириллов А.П. Применение карбонатных песков и пыли в производстве железобетонных напорных труб / Кириллов А.П. // *Сб. ВНИИЧеруд*, 1962. – № 8. – С. 69-74.
165. Штакельберг Д.И. Применение отходов производства щебня в цементных бетонах / Штакельберг Д.И., Митенков С.А., Гюнсбург К.Ф. // *Ресурсосберегающие технологии, структура и свойство дорожных бетонов : тез. докл. Республиканской конф. Харьков*, 1989. – С. 193.
166. Baron Jacques. Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement World / Baron Jacques, Douvre Christian, 1987 – № 3. – Н/ 100-104.
167. Moranville – Regourd M. Portland Cement – based Binders – Cements for the next millennium / Moranville – Regourd M. // *Creating with Concrete: International Conferens, 1999 : Proc. Dundee (Scotland)*, 1999. – P. 87–99.
168. Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві : збірник наук. праць. / наук. ред. М.Ф.Друкований. – Вінниця : ВНТУ, 2004.– 306 с.
169. Лыкова С.А Возможности использования дисперсных минеральных добавок в строительстве / Лыкова С.А., Прусаков С.Ю. // *Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии : тез. докл. Всесоюз. конф. – Белгород*, 1991. – Часть 5. – С. 48.
170. Ольгинский А.Г. Влияние примесей заполнителя на формирование структурных особенностей цементных бетонов / Ольгинский А.Г. // *Технологическое обеспечение долговечности железобетонных шпал: Труды ХИИТа. – М. : Транспорт*, 1971. – Вып. 12. – С. 20–23.
171. Теоретические предпосылки высокой поверхностной реакционной активности карбонатов в формировании прочности карбонатоцементных и

карбонатшлаковых вяжущих / В. И. Калашников [и др.] // Современные проблемы строительного материаловедения : материалы 5-х акад. чтений РААСН. Воронеж, 1999. – С. 176–180.

172. Тимашев В.В. Цементы с микронаполнителями / Тимашев В.В. // Технология вяжущих веществ. – М. : Высшая школа, 1965. – 596 с.

173. Умралиев Б.Т. Повышение коррозионной стойкости цементного камня к действию кислых сред вводом карбонатных добавок / Башкирский химический журнал, 2007. – Т. 14. – № 3. – С. 91–94.

174. Cement Standard of the World / The European Cement Association, 1985. – S 53.

175. Hans Kuhl. Zement / Hans Kuhl // – Kalk Jips, 1954. – № 6. – S. 247.

176. Vieira R. Новые стандарты Бразилии на портландцемент / Vieira R., Таха D.E. // Реферативный сборник, 1991. – С. 7, 139

177. Кудеярова Н. П. Меловые толщи Белгородской области: состав, структура и свойства / Н.П. Кудеярова, В. В. Назарова, В.П. Рожков // Строительные материалы, 2010. – № 8. – С. 64–66.

178. Бушинский Г.И. Литология меловых отложений Днепропетровско-Донецкой впадины: труды ИГН АН СССР / Изв. Ак. наук СССР. – М., 1954. – Вып. 156. – 308 с.

179. Иванова Е.О. Электронномикроскопическая характеристика верхнемеловых пород Курской и Белгородской областей / Иванова Е.О. // Вестник ВГУ, серия : Геология, 2008. – № 1. – С. 169 – 172.

180. Паус К.Ф. Химия и технология мела / Паус К.Ф., Евтушенко И.С. – М. : Стройиздат, 1977. – С. 97 – 137.

181. Шуменко С.И. Генезис мергельно-меловых пород на основе их изученности под электронным микроскопом / Шуменко С.И. // Литология и полезные ископаемые, 1970. – № 4. – С. 83-89.

182. Шуменко С.И. Литология и порообразующие организмы (кокколитифориды) верхнемеловых отложений востока Украины и области

Курской магнитной аномалии / Шуменко С.И. – Харьков : Изд-во Харьковского университета. – 1971. – 163 с.

183. Овечкина М.С. Известковый нанопланктон верхнего мела (компан, маастрихт) юга и востока русской плиты / Овечкина М.С. – М. : Наука, 2007. – 352 с.

184. Горькова И.М. Природа прочности и деформативные особенности мела и некоторых мелоподобных пород / Горькова И.М., Душкина Н.А. – Акад. наук СССР, 1962. – С. 6 – 15.

185. Горькова И.М. Физико-химические исследования дисперсных осадочных пород в строительных целях / Горькова И.М. – М. : Стройиздат, 1975. – 152 с.

186. Лаврова Г.В. Меловая система / Лаврова Г.В. – М.: Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии, 1972. – Т.1, кн. 2. – С. 156–175.

187. Копысов Ю.Г. Мергельно-меловые породы востока Белоруссии / Копысов Ю.Г. – Минск: Наука и техника, 1968. – 204 с.

188. Полуэктова В.А. Коллоидно-химические свойства водных дисперсий мела и мрамора / Полуэктова В.А., Ломаченко В.А., Столярова З.В., Ломаченко С.М. [ и др.] // Фундаментальные исследования: Технические науки, 2014. – № 9. – С. 1205–1209.

189. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. – Ленинград : Недра, 1985. – 512 с.

190. Будников П.П. Взаимодействие алюмосодержащих клинкерных минералов с кремнеземистым и карбонатным микронаполнителями при автоклавной обработке / Будников П.П., Баранов А.Т., Волков О.С. [и др.] // Цемент, 1969. – № 9. – С. 12 – 13.

191. Форопонов К.С. Структурообразование и свойства модифицированных жесткопрессованных цементно-меловых композиций / К.С. Форопонов, Г.А. Ткаченко // Инженерный вестник Дона, 2010. – Т. 13, № 3. – С. 87 – 91.

192. Стрелков М.И. О цементе, содержащем мел и мергель / Стрелков М.И. // Цемент, 1984. – № 9. – С. 4.
193. Стрелков М.И. Бетоны с добавками мела и мергеля / Стрелков М.И. // Ресурсосбережения в проектировании и изготовлении бетонных и железобетонных конструкций : Тез. докладов к X Всесоюз. конф. по бетону и железобетону. Харьков, 1988. – С. 80.
194. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. – М. : Мир, 1977. – С. 447.
195. Крауткремер Й. Ультразвуковой контроль материалов : справочник / Крауткремер Й., Крауткремер Г. – М.: Металлургия, 1991. – С. 5 – 56.
196. Стрелков М.И. Ускоренная оценка агрессивности к бетону водных растворов с учетом многокомпонентности их состава / Стрелков М.И., Заславский И.Н. – Ленинград : Лен. ПромстройНИИпроект, 1987. – С. 4–10.
197. Стрелков М.И. Об агрессивности по отношению к бетону жидких сред с учетом многокомпонентности их состава / Стрелков М.И., Заславский И.Н., Ворончук В.В., Дугина С.Л. // Неорганические материалы, 1990. – Т. 26. – № 4. – С. 865–868.
198. Макарова И.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / И.А. Макарова, Н.А. Лохова // Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с. – ISBN 978-5-8166-0323-2.
199. Болдырев А.И. ИК-спектры минералов / Болдырев А.И. – М. : Недра, 1976. – 264 с.
200. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учеб. пособие / Коровкин М.В. – Томск : Изд-во Томский политехн. ун-т, 2012. – 80 с.
201. Леманн Г. Исследование гидратации клинкерных минералов и цементов при помощи ИКС / Леманн Г. // Тр. IV Междунар. Конгр. По химии цемента. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 383 – 388.

202. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М. : Высшая школа, 1981. – 335 с.
203. Ларионова З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. – М. : Стройиздат, 1977.– 264 с.
204. Вознесенский В.А. Оптимизация состава многокомпонентных добавок в композиты / Вознесенский В.А. – Киев: Знание, 1981. – 201 с.
205. Тимашев В.В. Свойства цементов с карбонатными добавками / Тимашев В.В., Колбасов В.М. // Цемент, 1981. – № 10. – С. 10–12.
206. Кунцевич О.В. Увеличение объема твердой фазы при гидратации минеральных вяжущих веществ/ Кунцевич О.В. // Тр. совещ.по химии цемента. – М.: Промстройиздат, 1956. – 264 с.
207. Бабушкин В.И. Гидратация цемента, активированного током высокого напряжения / Бабушкин В.И., Матвиенко В.А. [и др.] // Известия вузов, строительство, 1993. – № 2. – С. 47–50.
208. Матвиенко В.А. Роль электроповерхностных свойств компонентов в формировании структуры бетона/ Матвиенко В.А., Бабушкин В.И. // Материалы для строительства: тез. докл. II Межд конф. – Днепропетровск: ДИСИ, 1993. – С. 116–117.
209. Мирюк О.А. Гидратообразование алюминатного цементного долгосрочного твердения / Мирюк О.А. // Бетон и железобетон в Украине, 2011. – № 4 (62). – С. 8–11.
210. Будников П.П. К вопросу о роли высокодисперсных карбонатных добавок в формировании структуры и состава новообразований, возникающих в гидратирующем цементном камне / Будников П.П., Колбасов В.М. // Тр. VI совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии АН СССР, 1962. – С. 189–196.
211. Пантелеев А.С. Карбонатные вяжущие: сб. трудов по химии и технологии силикатов / Пантелеев А.С. – М. : Промстройиздат, 1957. – С. 26–225.

212. Юнг В.Н. Исследование гидратации дисперсных смесей клинкерных минералов с карбонатом кальция и другими добавками / [Юнг В.Н., Пантелеев А.С., Бутт Ю.М., Бубенин И.Г.] // Труды МХТИ им. Менделеева. М. : Стройиздат, 1957. – Вып. 24. – С. 5 – 8.

213. Колбасов В.М. О взаимодействии алюмосодержащих клинкерных минералов с карбонатом кальция / Колбасов В.М. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология, 1960. – Вып. III. – № 1 – С. 199–203.

214. Будников П.П. О гидратации алюмосодержащих минералах портландцемента в присутствии карбонатных микронаполнителей / Будников П.П., Колбасов В.М., Пантелеев А.С. // Цемент, 1961. – № 1. – С. 5–9.

215. Henning O.  $C_3AcaCO_3H_{11}$  The Infrared Spectra of Minerals / Henning, O. // Edited by V.C. Farmer. London, 1974. – P. 56.

216. Самченко С.В. Карбонизация гидратных составляющих портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов / С.В. Самченко, Е.М. Макаров // Техника и технология силикатов, 2013. – № 3. – С. 27–29.

217. Malhotra V.M. Performance of Concrete Incorporating Limestone Dust as Partial Replacement for Sand / Malhotra V.M., Currence C.C. // AGI Journal, 1985. – № 3. – P. 368-371.

218. Matschei T. The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration / [T. Matschei, B. Lothenbach and F. P. Glasser] // Elsevier Magazine: Cement and Concrete Research, 2007. – Vol. 7. – No. 4. – P. 551–558.

219. Liwu Mo. Effectiveness of using  $CO_2$  pressure to enhance the carbonation of Portland cement-fly ash-MgO mortars / [Liwu Mo, Feng Zhang, Min Deng, Daman K. Panesar] // Cement and Concrete Composites, 2016. – Vol. 70. – P. 78–85.

220. Елистраткин М.Ю. Ячеистый бетон на основе ВНВ с использованием отходов КМА: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Елистраткин М.Ю. – Белгород, 2004. – 21, [1] с., включ. обл. : ил., табл.– Библиогр. 20.

221. Никонова Н.С. Гидратация портландцемента в присутствии  $\text{CaCO}_3$ . / [Никонова Н.С., Кожемякин П.Г., Алексеев В.Б., Митюшин В.В.] // *Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении: Тез. докл. Всесоюз. конф., Белгород, 1989. – Часть 5. – С. 78.*

222. Гидратация и твердение вяжущих / Тезисы докладов и сообщений Всесоюз. совещ. Уфа, 1978. – 384 с.

223. Формирование и генезис микроструктуры цементного камня (Электронная стереомикроскопия цементного камня). / [под ред. Шпыновой Л.Г.]. – Львов : Выща школа, 1975. – 157 с.

224. Papayianni I. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures / [Papayianni I, Tsohos G, Oikonomou N, Mavria P.] // *Cement and Concrete Composites*, 2005. – Vol. 27. – № 2. – P. 217–222.

225. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона / Ларионова З.М. – М. : Стройиздат, 1971. – С. 140–161.

226. Жидкова Т.В. Исследование коррозионной стойкости вяжущих композиций, содержащих мел и суглинок / Жидкова Т.В. // *Реконструкция и капитальный ремонт зданий и сооружений. – Киев, 1989. – С. 7–10.*

227. Стрелков М.И. Снижение расхода цемента в бетоне за счет применения карбонатных добавок / Стрелков М.И., Золотов М.С., Жидкова Т.В. // *Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии. Технология бетона и железобетона, Белгород, 1991. – С. 42–43.*

228. Жидкова Т.В. Бетон с добавкой мела, как высокодисперсной составляющей его вяжущего компонента: автореф. дис. на соиск. науч. степени, канд. техн. наук : спец.: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Жидкова Т.В. – Харьков, 1992. – 14, [1] с., включ. обл. : ил., табл.– Библиогр. 13–14.

229. Ларионова З.М. Петрография цемента и бетонов / Ларионова З.М., Виноградова Б.Н. – М.: Стройиздат, 1988. – С. 392–352.

230. Matschei T. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  / Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. // *Cement and Concrete Research*, 2007. – № 37. – P. 1379-1410.

231. Balonis M. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. / [Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Glasser, F.P.] // Cement and Concrete Research, 2010. – № 40(7). – P. 1009-1022.

232. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М. Пономаревой. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1998. – 232 с.

233. Стрелков М.И. Снижение расхода цемента в бетоне за счет применения карбонатных добавок / Стрелков М.И., Золотов М.С., Жидкова Т.В. // Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии. Технология бетона и железобетона, Белгород, 1991. – С. 42-43.

234. Костюк Т.О. Спрямоване формування структури цементних композитів для гідроізоляції: автореф. дис. на соиск. науч. степени, докт. техн. наук : спец.: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Костюк Т.О. – Харків: УкрДАЗТ, 2015. – 320 с.

235. Чернышов Е.М. Композиты на основе утилизации техногенного (конверсионного) карбоната кальция: модели и возможные механизмы структурообразования / [Е.М. Чернышов, Д.И. Черных, Н.Д. Потамошнева] // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительства и архитектура, 2014. – Вып. 3 (35). – С. 38–50.

236. Чепурная С.Н. Структурообразующая роль карбоната кальция как одного из составляющих известняка в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная // Градостроительные аспекты устойчивого развития крупных городов: материалы VII междунар. науч.-практ. конф. (Харьков, 21-23 апреля 2009 г.) – Харьков: ХНАГХ, 2009. – С. 61-62.

237. Чепурна С.М. Гідратація портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди / О.С. Борзяк, С.М. Чепурна // Зб. наук. праць Укр. держ. ун-ту залізнич. трансп., 2018. – Вип. 175. – С. 110–117.

238. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на новообразования в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Строительство:



проблемы и перспективы: сб. статей по материалам междунар. науч.-практ. конф. (Махачкала, 29–30 марта 2013 р.) – Махачкала: ДГИНХ, 2013. – С. 141-143.

239. Грудено А. Микроструктура твердеющего цементного теста: 4-ый междунар. конгресс по химии цемента / Грудено А. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 459–469.

240. Чепурная С.Н. Повышение универсальности бетона за счет комплексности добавок, содержащих карбонат кальция / С.Н. Чепурная // XXXIV науч.-техн. конф. преп., асп. и сотр. ХНАГХ: тезисы докладов (Харьков, 12–14 мая 2008 г.) – Харьков: ХНАГХ. 2008. – С. 17-18.

241. Чепурная С.Н. Влияние высокодисперсного карбоната кальция на технологические свойства бетонной смеси / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, Т.В. Жидкова // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2010. – № 56. – С. 80-85.

242 Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на физико-механические показатели бетона. / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, С.В. Волювач, Т.В. Жидкова // Архитектура, строительство, современность: шеста Междунар. науч. конф.: сб. доклады (Варна, 31 мая–1 июня 2013 р.) – Варна, 2013. – Т. II – С. 225-233.

243. Чепурная С.Н. Свойства бетонов модифицированных тонкодисперсным мелом / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky. – 2016. - № 4. – P. 59-62.

244. Чепурная С.Н. Мелкозернистый бетон на основе высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Economics, Science, Education: Integration and synergy: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 18–21 January 2016.) – Bratislava, 2016. – V. 3. – P. 122.

245. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на водонепроницаемость бетона. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Perspective Trends in Scientific Research – 2015: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 17–22 October 2015.) – Bratislava, 2015. – V. 2. – P. 156-157.

246. Чепурна С.М. Підвищення водонепроникності бетонів з добавкою високодисперсної крейди / Чепурна С.М., Жидкова Т.В., Чепурна М.Є. // Сучасні

технології та методи розрахунків у будівництві: зб. наук. праць – Луцьк, 2016. – Вип. 5. – С. 85–91.

247. Чепурна С.М. Бетони підвищеної водонепроникності з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди) / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // Містобудування та територіальне планування: наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА, 2018. – № 66. – С. 629–637.

248. Чепурна С.М. Високодисперсна крейда як добавка для бетонів / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // VI міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 19-21 квітня 2017 р.) – Харків, 2017. – С. 78.

249. Панина Т.И. Влияние полифункционального наномодификатора на морозостойкость мелкозернистого бетона / Т.И. Панина, А.Г. Ткачев, З.А. Михалева // Вестник ТГТУ. – 2014. – Т.20. – № 2. – С. 349-355.

250. Морозостойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего карбонат кальция (мел) / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2009. – № 54. – С. 66-70.

251. Чепурная С.Н. Анализ использования высокодисперсного мела как минеральной добавки в составе мелкозернистых бетонов. // С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова. // SciencеRise. – 2016. – Vol. № 12/2 (29). – P. 65–68.

252. Чепурная С.Н. Деформативность бетона с добавкой высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная // Матеріали II міжнар. наук.-практ. конф. "Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук" (Ужгород, 8–9 квітня 2016 р.) – Ужгород, 2016. – Ч. 1. – С. 113-116.

253. Долговечность железобетона в агрессивных средах / [С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссль]. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.

254. Захист будівельних конструкцій і споруд від агресивних дій з розв'язанням практичної задачі: Навчальний посібник / [В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, І.Е. Казімагомедов, О.О Скорик] – Харків: УкрДАЗТ, 2006. – 214 с.

255. Weerdt K. De The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste / K. De Weerdt, D. Orsáková, M.R. Geiker. // *Cement and Concrete Composites*. – 2014 – Vol. 65. – P. 30–40.

256. Чепурная С.Н. Бетоны на основе вяжущей композиции, содержащей местные материалы, стойкие в сульфатных и магниевых агрессивных жидких средах / М.С. Золотов, Т.В. Жидкова, С.Н. Чепурная // Проблемы реализации реформирования отрасли жилищно-коммунального хозяйства: материалы всеукр. науч.-практ. конф. (Харьков, 27–28 ноября 2003 г.) – Харьков: ХНАХГ, 2003. – С. 178.

257. Чепурная С.Н. Коррозионная стойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего мел / С.Н. Чепурная. М.С. Золотов // Містобудування та територіальне планування : наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА. 2009. – № 35. – С. 468–471.

258. Чепурная С.Н. Повышение коррозионной стойкости бетона транспортных сооружений добавкой высокодисперсного кальцита / С.Н. Чепурная, А.А. Плагин, О.С. Борзяк // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2018. – № 1(91). – С. 292–298.

**ДОДАТОК А**

### Список публікацій здобувача за темою дисертації

*Статті у фахових виданнях та у виданнях що включені до наукометричних баз:*

1. Чепурная С.Н. Морозостойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего карбонат кальция (мел) / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2009. – № 54. – С. 66-70.

*(Особистий внесок: аналіз способів підвищення фізико-механічних характеристик бетону, зокрема морозостійкості.)*

2. Чепурная С.Н. Коррозионная стойкость бетона на основе вяжущего компонента, содержащего мел / С.Н. Чепурная. М.С. Золотов // Містобудування та територіальне планування : наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА. 2009. – № 35. – С. 468-471.

*(Особистий внесок: дослідження способів визначення корозійної стійкості, аналіз способів підвищення корозійної стійкості, зокрема сульфатостійкості бетонів.)*

3. Чепурная С.Н. Влияние высокодисперсного карбоната кальция на технологические свойства бетонной смеси / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, Т.В. Жидкова // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2010. – № 56. – С. 80-85.

*(Особистий внесок: проведення лабораторних досліджень і технологічних властивостей бетонної суміші, модифікованих високодисперсною крейдою.)*

4. Чепурна С.М. Підвищення водонепроникності бетонів з добавкою високодисперсної крейди / Чепурна С.М., Жидкова Т.В., Чепурна М.Є. // Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві: зб. наук. праць – Луцьк, 2016. – Вип. 5. – С. 85–91.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування бетонів, модифікованих високодисперсною крейдою для підвищення водонепроникності бетонів.)*

5. Чепурная С.Н. Повышение коррозионной стойкости бетона транспортных сооружений добавкой высокодисперсного кальцита /С.Н. Чепурная, А.А. Плугин,

О.С. Борзяк // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2018. – № 1(91). - С. 292–298.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування бетонів, модифікованих високодисперсним кальцитом – крейдою для підвищення корозійної стійкості бетонів.)*

6. Чепурна С.М. Бетони підвищеної водонепроникності з добавкою високодисперсного органогенного кальциту (крейди) / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // Містобудування та територіальне планування: наук.-техн. зб. – Київ: КНУБА, 2018. – № 66. – С. 629–637.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсного кальциту – крейди для підвищення водонепроникності бетонів.)*

7. Чепурна С.М. Гідратація портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди / О.С. Борзяк, С.М. Чепурна // Зб. наук. праць Укр. держ. ун-ту залізнич. трансп., 2018. – Вип. 175. – С. 110–117.

*(Особистий внесок: розрахована кількість карбонату кальцію, що використовується для створення представлених сполук з урахуванням мінерального складу цементу, ступеня гідратації клінкерних мінералів, ступеня засвоєння гіпсу.)*

#### ***Праці апробаційного характеру:***

8. Чепурная С.Н. Бетоны на основе вяжущей композиции, содержащей местные материалы, стойкие в сульфатных и магниезиальных агрессивных жидких средах / М.С. Золотов, Т.В. Жидкова, С.Н. Чепурная // Проблемы реализации реформирования отрасли жилищно-коммунального хозяйства: материалы всеукр. науч.-практ. конф. (Харьков, 27–28 ноября 2003 г.) – Харьков: ХНАХГ, 2003. – С. 178.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості використання бетонів, модифікованих крейдою у агресивних середовищах).*

9. Чепурная С.Н. Повышение универсальности бетона за счет комплексности добавок, содержащих карбонат кальция / С.Н. Чепурная // XXXIV науч.-техн. конф. преп., асп. и сотр. ХНАГХ: тезисы докладов (Харьков, 12–14 мая 2008 г.) – Харьков: ХНАГХ. 2008. – С. 17-18.

10. Чепурная С.Н. Структурообразующая роль карбоната кальция как одного из составляющих известняка в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная// Градостроительные аспекты устойчивого развития крупных городов: материалы VII междунар. науч.-практ. конф. (Харьков, 21-23 апреля 2009 г.) – Харьков: ХНАГХ, 2009. – С. 61-62.

11. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на новообразования в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Строительство: проблемы и перспективы: сб. статей по материалам междунар. науч.-практ. конф. (Махачкала, 29–30 марта 2013 р.) – Махачкала: ДГИНХ, 2013. – С. 141-143.

*(Особистий внесок: дослідження новоутворень у цементному камені під дією високодисперсної крейди).*

12. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на физико-механические показатели бетона. / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, С.В. Волювач, Т.В. Жидкова // Архитектура, строительство, съвременност: шеста Междунар. науч. конф.: сб. доклади (Варна, 31 мая–1 июня 2013 р.) – Варна, 2013. – Т. II – С. 225-233.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення фізико-механічних показників бетону).*

13. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на водонепроницаемость бетона. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Perspective Trends in Scientific Research – 2015: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 17–22 October 2015.) – Bratislava, 2015. – V. 2. – P. 156-157.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди для підвищення водостійкості).*

14. Чепурная С.Н. Мелкозернистый бетон на основе высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Economics, Science, Education: Integration and synergy: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava,

Slovak Republic, 18–21 Januare 2016.) – Bratislava, 2016. – V. 3. – P. 122.

*(Особистий внесок: дослідження та оптимізація складів дрібнозернистого бетону добавкою високодисперсної крейди).*

15. Чепурная С.Н. Деформативность бетона с добавкой высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная // Матеріали II міжнар. наук.-практ. конф. "Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук" (Ужгород, 8–9 квітня 2016 р.) – Ужгород, 2016. – Ч. 1. – С. 113-116.

16. Чепурна С.М. Високодисперсна крейда як добавка для бетонів / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // VI міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 19-21 квітня 2017 р.) – Харків, 2017. – С. 78.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди як добавки).*

#### ***Публікації, що додатково відображають матеріали дисертації:***

17. Чепурная С.Н. Свойства бетонов модифицированных тонкодисперсным мелом / Чепурная С.Н., Жидкова Т.В. // Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky. – 2016. - №14 – P. 59-62.

*(Особистий внесок: проведення пошукових досліджень за допомогою інфрачервоної спектроскопії).*

18. Чепурная С.Н. Анализ использования высокодисперсного мела как минеральной добавки в составе мелкозернистых бетонов. // С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова. // ScieneRise. – 2016. – Vol. № 12/2 (29). – P. 65–68.

*(Особистий внесок: експериментальні дослідження з визначення можливості застосування високодисперсної крейди).*

#### **Відомості про апробацію результатів дисертації**

1. Чепурная С.Н. Бетоны на основе вяжущей композиции, содержащей местные материалы, стойкие в сульфатных и магниезиальных агрессивных жидких средах / М.С. Золотов, Т.В. Жидкова, С.Н. Чепурная // Проблемы реализации



реформирования отрасли жилищно-коммунального хозяйства: материалы всеукр. науч.-практ. конф. (Харьков, 27–28 ноября 2003 г.) – Харьков: ХНАХГ, 2003. – С. 178. (Особиста участь).

2. Чепурная С.Н. Повышение универсальности бетона за счет комплексности добавок, содержащих карбонат кальция / С.Н. Чепурная // XXXIV науч.-техн. конф. преп., асп. и сотр. ХНАГХ: тезисы докладов (Харьков, 12–14 мая 2008 г.) – Харьков: ХНАГХ. 2008. – С. 17-18. (Особиста участь).

3. Чепурная С.Н. Структурообразующая роль карбоната кальция как одного из составляющих известняка в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная // Градостроительные аспекты устойчивого развития крупных городов: материалы VII междунар. науч.-практ. конф. (Харьков, 21-23 апреля 2009 г.) – Харьков: ХНАГХ, 2009. – С. 61-62. (Особиста участь).

4. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на новообразования в вяжущем компоненте бетона / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Строительство: проблемы и перспективы: сб. статей по материалам междунар. науч.-практ. конф. (Махачкала, 29–30 марта 2013 р.) – Махачкала: ДГИНХ, 2013. – С. 141-143. (Заочна участь).

5. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на физико-механические показатели бетона. / С.Н. Чепурная, М.С. Золотов, С.В. Волювач, Т.В. Жидкова // Архитектура, строительство, съвременност: шеста Междунар. науч. конф.: сб. доклады (Варна, 31 мая–1 июня 2013 р.) – Варна, 2013. – Т. II – С. 225-233. (Особиста участь).

6. Чепурная С.Н. Влияние тонкодисперсного мела на водонепроницаемость бетона. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Perspective Trends in Scientific Research – 2015: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava, Slovak Republic, 17–22 October 2015.) – Bratislava, 2015. – V. 2. – P. 156-157. (Заочна участь).

7. Чепурная С.Н. Мелкозернистый бетон на основе высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная, Т.В. Жидкова // Economics, Science, Education: Integration and synergy: Materials of International scientific and practical conference (Bratislava,

Slovak Republic, 18–21 Januare 2016.) – Bratislava, 2016. – V. 3. – P. 122. (Особиста участь).

8. Чепурная С.Н. Деформативность бетона с добавкой высокодисперсного мела. / С.Н. Чепурная // Матеріали II міжнар. наук.-практ. конф. "Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук" (Ужгород, 8–9 квітня 2016 р.) – Ужгород, 2016. – Ч. 1. – С. 113-116. (Заочна участь).

9. Чепурна С.М. Високодисперсна крейда як добавка для бетонів / С.М. Чепурна, О.С. Борзяк // VI міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 19-21 квітня 2017 р.) – Харків, 2017. – С. 78. (Особиста участь).

**ДОДАТОК Б**

### Склад бетонів

№ зразків	Витрати матеріалів, кг/м <sup>3</sup>									Хімічні добавки		В/Ц	
	Цемент			Крейда	Пісок	Щебінь				Вид	К-ть, % від в'язучого		
	ПЦ I-500Н	ПЦ I-400	ШПЦ III/A-400			Кременчуцький фракція		Знаменський фракція					
				5-10	10-20	5-10	10-20						
				2	3	4	5	6	7	8	9		10
1.1	377			0	580	420	780						0,466
1.2	340			37	580	420	780						0,460
1.3	302			75	580	420	780						0,462
1.4	275			105	580	420	780						0,468
1.5	277			150	580	420	780						0,472
1.6.	377			0	580	420	780			ЛСТ	0,7		0,428
1.7	340			37	580	420	780			ЛСТ	0,7		0,420
1.8	302			75	580	420	780			ЛСТ	0,7		0,424
1.9	275			105	580	420	780			ЛСТ	0,7		0,428
1.10	277			150	580	420	780			ЛСТ	0,7		0,430
2.1		380		0	600	460	800						0,480
2.2		340		40	600	460	800						0,473

## Продовження ДОДАТКУ Б

2.3		300		80	600	460	800					0,473
2.4		260		120	600	460	800					0,478
2.5		220		160	600	460	800					0,487
2.6		380		0	600	460	800			ЛСТ	0,7	0,420
2.7		340		40	600	460	800			ЛСТ	0,7	0,416
2.8		300		80	600	460	800			ЛСТ	0,7	0,413
2.9		260		120	600	460	800			ЛСТ	0,7	0,417
2.10		220		160	600	460	800			ЛСТ	0,7	0,425
3.1			325	0	748			258	1029			0,662
3.2			325	16	732			258	1029			0,630
3.3			325	32	716			258	1029			0,596
3.4			325	48	700			258	1029			0,664
3.5			293	32	748			258	1029			0,662
3.6			277	48	748			258	1029			0,668
<b>ДОДАТКОВІ РОЗЧИНИ</b>												
4.1	340			0	640	460	800					0,472
4.2	306			34	640	460	800					0,474
4.3	272			68	640	460	800					0,468
4.4	238			102	640	460	800					0,478
4.5	204			136	640	460	800					0,483
4.6	340			0	640	460	800			ЛСТ	0,7	0,418
4.7	306			34	640	460	800			ЛСТ	0,7	0,416
4.8	272			68	640	460	800			ЛСТ	0,7	0,413
4.9	238			102	640	460	800			ЛСТ	0,7	0,417
4.10	204			136	640	460	800			ЛСТ	0,7	0,425

## **ДОДАТОК В**

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Директор ФОП Гмиря О.В. (Харків)



Гмиря О.В.

« 23 » травня

2017 р.

**АКТ**

23 травня 2017 р.

м. Харків

**Про впровадження результатів дисертаційної роботи**

**«БЕТОНИ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОНЕПРОНИКНОСТІ ТА  
КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ З ДОБАВКОЮ ВИСОКОДИСПЕРСНОЇ  
КРЕЙДИ»**

виконаний асистентом кафедри міського будівництва Харківського  
національного університету міського господарства ім. О.М. Бекетова  
Чепурною Світланою Миколаївною

Цей акт складений:

**Голова:** Головний інженер ФОП Гмиря О.В. Гриценко Олексій  
Володимирович

**Члени комісії:** науковий керівник к.т.н., доцент Борзяк Ольга Сергіївна,  
к.т.н., доц. Жидкова Тетяна Володимирівна, асистент Чепурна  
Світлана Миколаївна

У період з 15 по 22 травня 2017 комісія провела роботу з визначення  
практичного упровадження результатів дисертаційної роботи «Бетони  
підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості з добавкою  
високодисперсної крейди» та встановили наступне:

**1. Розробка** виконана згідно з затвердженою програмою та прийнята  
до впровадження 22 травня 2017 р.

**2. Характеристика упровадження.** Згідно з проведеними  
дослідженнями водонепроникності та корозійної стійкості бетонів з  
добавкою високодисперсної крейди були виконані роботи з улаштування  
вхідного вузла при будівництві 9-ти поверхового житлового будинку за  
адресою пр. Олександрівський, 67. Площа улаштування сходів та вхідного  
майданчику становить 25 м<sup>2</sup>.

### 3. Характеристика результатів впровадження та їх оцінка.

Конструкції сходів вхідного вузла піддаються впливу атмосферних опадів, а використання бетону з добавкою високодисперсної крейди дозволило поліпшити експлуатаційні характеристики сходів вхідного вузла. Крім того, дозволило зменшити витрати цементу на 20%.

### 4. Висновки та пропозиції щодо подальшого використання розробки.

Бетони з добавкою високодисперсної крейди рекомендується використовувати при експлуатації будівель та споруд, які піддаються впливу агресивних поверхневих вод, зокрема снігу, дощу.

Голова комісії



О.В. Гриценко

Члени комісії



О.С. Борзяк



Т.В. Жидкова

С.М. Чепурна



**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Директор ФОП Гмиря О.В. (Харків)



Гмиря О.В.

2017 р.

**АКТ**

16 березня 2017 р.

м. Харків

**Про впровадження результатів дисертаційної роботи****«БЕТОНИ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОНЕПРОНИКНОСТІ ТА  
КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ З ДОБАВКОЮ ВИСОКОДИСПЕРСНОЇ  
КРЕЙДИ»**

виконаний асистентом кафедри міського будівництва Харківського національного університету міського господарства ім. О.М. Бекетова  
Чепурною Світлоною Миколаївною

Цей акт складений:

**Голова:** Головний інженер ФОП Гмиря О.В. Гриценко Олексій  
Володимирович

**Члени комісії:** науковий керівник к.т.н., доцент Борзяк Ольга Сергіївна,  
к.т.н., доц. Жидкова Тетяна Володимирівна, асистент Чепурна  
Світлана Миколаївна

У період з 1 по 15 березня 2017 комісія провела роботу з визначення практичного упровадження результатів дисертаційної роботи «Бетони підвищеної водонепроникності та корозійної стійкості з добавкою високодисперсної крейди» та встановили наступне:

**1. Розробка** виконана згідно з затвердженою програмою та прийнята до впровадження 16 травня 2017 р.

**2. Характеристика упровадження.** Згідно з проведеними дослідженнями водонепроникності та корозійної стійкості бетонів з добавкою високодисперсної крейди були виконані роботи з улаштування монолітних ділянок при будівництві 9-ти поверхового житлового будинку за адресою пр. Олександрівський, 67. Площа улаштування монолітних ділянок становить 35 м<sup>2</sup>.

### 3. Характеристика результатів впровадження та їх оцінка.

Використання бетону з добавкою високодисперсної крейди дозволило поліпшити фізико-механічні характеристики покриття, зокрема водонепроникненість. Крім того, дозволило зменшити витрати цементу на 20% та придати привабливий вид.

### 4. Висновки та пропозиції щодо подальшого використання розробки.

Бетони з добавкою високодисперсної крейди рекомендується використовувати при експлуатації будівель та споруд, які піддаються впливу агресивних поверхневих та підземних вод.

Голова комісії



О.В. Гриценко

Члени комісії



О.С. Борзяк



Т.В. Жидкова



С.М. Чепурна