

Український державний університет залізничного транспорту

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

ЖУРАВЕЛЬ Віталій Вікторович

УДК 691.5; 691.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**БЕТОНИ І РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ЗІ
ЗНИЖЕНОЮ ПРОНИКНІСТЮ ДЛЯ ХЛОРИД-ІОНІВ
ДЛЯ ТРАНСПОРТНИХ СПОРУД**

192 будівництво та цивільна інженерія
19 Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ Журавель В. В.

Науковий керівник

Борзяк Ольга Сергіївна,
доктор технічних наук, доцент

Харків 2025р.

АНОТАЦІЯ

Журавель В.В. Бетони і розчини на основі портландцементу зі зниженою проникністю для хлорид-іонів для транспортних споруд. - Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія (19 – Архітектура та будівництво). – Український державний університет залізничного транспорту, Харків, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального завдання підвищення довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій транспортних споруд, що експлуатуються в умовах впливу агресивних факторів, зокрема хлоридвміщуючих середовищ та електричних струмів. Проблема корозії арматури та руйнування захисного шару бетону під дією хлорид-іонів і блукаючих струмів є однією з ключових причин передчасного виходу з ладу транспортних споруд.

У першому розділі проведено всебічний аналіз причин та механізмів корозійного руйнування бетонних та залізобетонних конструкцій, що експлуатуються в агресивних умовах, особливо у присутності хлоридів та під впливом електричних струмів. Розглянуто руйнівний вплив різних агресивних середовищ та електричних струмів. Розкрито механізми хлоридної та сульфатної корозії, роль пасивуючого лужного середовища та руйнівний вплив іонів Cl^- . Показано, що арматура втрачає захист при зниженні pH внаслідок карбонізації або дифузії агресивних іонів. Проаналізовано розрахунки втрат кальцію та механізм прискореного руйнування під дією пульсуючого струму.

Обґрунтовано наукову гіпотезу роботи: підвищення стійкості конструкцій досягається за рахунок спрямованого формування структури цементного каменю за участю карбонатних добавок, здатних пов'язувати хлорид-іон і створювати бар'єр на мікрорівні.

Другий розділ присвячений опису методологічної бази та характеристикам матеріалів, що використані в експериментальній частині роботи. У роботі використано комплекс сучасних експериментальних та фізико-хімічних методів для оцінки структури та властивостей цементних композитів: фізико-механічні дослідження проведено у відповідності до чинних національних стандартів; колориметричний метод використаний для оцінки глибини проникнення хлорид-іонів у зразки цементних матеріалів; електронно-мікроскопічний аналіз (SEM) використаний для дослідження мікроструктури цементного каменю та характеру розподілу продуктів гідратації; калориметричні дослідження проведено для вимірювання тепловиділення при гідратації з метою оцінки активності цементних систем з карбонатними добавками. Моделювання процесів дифузії хлоридів реалізовано з використанням спеціально розроблених стендів, включаючи вплив електричного поля на проникнення агресивних іонів. Описано фізико-хімічні властивості матеріалів, що застосовуються в дослідженнях - в'язучі матеріали – портландцементи, мінеральні добавки – карбонатні матеріали різного походження, використані як часткова заміна цементу. Добавки вводилися з метою модифікації структури цементного каменю, зниження його пористості та підвищення стійкості до проникнення хлоридів.

У третьому розділі обґрунтовано можливість спрямованого управління структурою цементного каменю для зниження його проникності до агресивних іонів, зокрема хлоридів, за рахунок введення карбонатних добавок. Проведено термодинамічний аналіз реакцій гідратації цементу у присутності карбонатних добавок. Встановлено, що карбонати беруть участь у пуцоланових та іонообмінних реакціях, сприяючи утворенню гідрокарбоалюмінатів кальцію – сполук, що здатні ефективно зв'язувати іони хлору. Показано, що добавки карбонатів змінюють тепловий ефект гідратації. Це свідчить про більш активне формування нових фаз, у тому числі гелів *C-S-H* та фаз *AFm* (алюмінатних сполук), які відповідають за щільність структури. Дослідження мікроструктури показали, що при введенні крейди та інших карбонатних добавок формуються оболонки з гідросилікатів та гідрокарбоалюмінатів навколо частинок добавки. Ці

структури створюють щільну та замкнуту капілярну мережу, що зменшує проникність бетону.

Обґрунтовано механізм зниження проникності: карбонатні добавки сприяють формуванню фаз із позитивним поверхневим зарядом, що створює електрокапілярний опір для хлорид-іонів. Щільна структура цементного каменю обмежує дифузію агресивних іонів углиб матеріалу. Показано, що керуючи дозуванням добавок та умовами твердіння, можна досягти формування багаторівневої структури бетону – від субмікрорівня до мезорівня – з мінімальною відкритою пористістю та високим опором дифузії. Встановлено науково обґрунтовані принципи модифікації цементних матеріалів з використанням карбонатів для створення корозійностійких композитів зі зниженою проникністю до хлоридів.

У четвертому розділі представлено експериментальну перевірку теоретичних положень, викладених у попередніх розділах, з акцентом на практичну реалізацію механізмів зниження проникності цементних композитів для хлоридів. Показано, що введення карбонатних добавок (зокрема крейди та вапняку) до складу цементно-піщаних розчинів та бетонів не призводить до зниження міцності при раціональному підборі дозування. Міцність зростала в ранні терміни твердіння за рахунок активної гідратаційної взаємодії. Щільність розчинів збільшувалася, що свідчить про ущільнення структури.

Проведено випробування на моделювання проникнення хлоридів у агресивних середовищах (солоня вода, розчини солей).

Встановлено, що добавки крейди та інших карбонатів знижують глибину дифузії хлоридів до 2-3 разів порівняно з контрольними зразками; зменшується капілярна всмоктувальна здатність та уповільнюється міграція іонів Cl^- ; утворення гідрохлоралюмінату кальцію ефективно фіксує частину іонів хлору в структурі, знижуючи їхню «вільну» активність.

Розроблено спеціальні стенди для моделювання реальних умов експлуатації транспортних споруд, де на конструкції діють агресивні рідини та електричні струми (наприклад, від електротранспорту). Результати показали, що за

наявності пульсуючого односпрямованого струму проникнення хлоридів значно зростає; використання модифікованих цементних композитів знижує цей ефект за рахунок електроповерхневого бар'єру і щільної матриці.

Експериментально підтверджено ефективність карбонатних добавок у складі цементних композитів для транспортних споруд, застосування яких дозволяє зберегти міцність та істотно знизити проникність для хлоридів, особливо у умовах електричних впливів. Це робить карбонатні добавки перспективним компонентом антикорозійного захисту конструкцій.

П'ятий розділ присвячений практичній реалізації наукових результатів, отриманих у роботі, та підтвердженню їх прикладного значення у будівництві транспортних споруд. Запропоновано оптимальні склади бетонних та цементних розчинів на основі портландцементу з карбонатними добавками (крейда, вапняк та ін.), які мають знижену проникність до хлорид-іонів; демонструють високу стійкість до корозії під дією агресивних рідких середовищ і блукаючих струмів; відповідають вимогам щодо міцності, морозостійкості та водонепроникності для конструкцій транспортної інфраструктури.

Розроблено та передано у промислову експлуатацію технологію поточного ремонту конструкцій мостів, що використовує модифіковані цементні композиції з підвищеною стійкістю до хлоридів. Впровадження цієї технології забезпечить збільшення міжремонтного періоду та зниження експлуатаційних витрат.

Результати досліджень запроваджено в освітній процес за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами всіх освітніх рівнів «Промислове та цивільне будівництво».

Ключові слова: бетон, корозія арматури, хлорид-іони, пенетрація, карбонатні добавки, гідратація цементу, гідрокарбоалюмінати кальцію, електрокорозія, структуроутворення, цементний камінь, довговічність конструкцій.

ABSTRACT

Zhuravel V.V. Concretes and mortars based on Portland cement with reduced permeability to chloride ions for transport structures. - Qualified scientific work as a manuscript.

The thesis for Doctor of Philosophy (PhD) in speciality 192 Construction and Civil Engineering (19 - Architecture and Construction). – Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving the urgent problem of increasing the durability of concrete and reinforced concrete structures of transport facilities operated under aggressive factors, in particular chlorine-containing environments and electric currents. The problem of reinforcement corrosion and destruction of the protective layer of concrete under the influence of chloride ions and stray currents is one of the key reasons for the premature failure of transport facilities.

The first section provides a comprehensive analysis of the causes and mechanisms of corrosion destruction of concrete and reinforced concrete structures operated in aggressive conditions, especially with chlorides and under the influence of electric currents. The destructive effect of various aggressive environments and electric currents is considered. The mechanisms of chloride and sulfate corrosion, the role of a passivating alkaline environment and the destructive effect of Cl^- ions are revealed. It is shown that reinforcement loses protection when pH decreases due to carbonation or diffusion of aggressive ions. Calculations of calcium losses and the mechanism of accelerated destruction under the influence of pulsating current are analyzed.

The scientific hypothesis of the work is substantiated: the increase in the stability of structures is achieved due to the targeted formation of the structure of cement stone with the participation of carbonate additives capable of binding chloride ions and creating a barrier at the micro level.

The second section is devoted to the description of the methodological base and characteristics of the materials used in the experimental part of the work. The work uses a set of modern experimental and physicochemical methods to assess the structure

and properties of cement composites: physicomachanical studies were carried out in accordance with current national standards; the colorimetric method was used to assess the depth of penetration of chloride ions into samples of cement materials; electron microscopic analysis (SEM) was used to study the microstructures of cement stone and the nature of the distribution of hydration products; calorimetric studies were carried out to measure heat release during hydration in order to assess the activity of cement systems with carbonate additives. Modeling of chloride diffusion processes is implemented using specially designed stands, including the effect of an electric field on the penetration of aggressive ions. The physical and chemical properties of the materials used in the studies are described - binders - Portland cements, mineral additives - carbonate materials of different origins, used as a partial replacement for cement. The additives were introduced to modify the structure of the cement stone, reduce porosity and increase resistance to chloride penetration.

The third section substantiates the possibility of targeted control of the cement stone structure to reduce its permeability to aggressive ions, in particular chlorides, by introducing carbonate additives. A thermodynamic analysis of cement hydration reactions in the presence of carbonate additives was carried out. It was found that carbonates participate in pozzolanic and ion-exchange reactions, promoting the formation of calcium hydrocarboaluminates - compounds capable of effectively binding chlorine ions. It was shown that carbonate additives change the thermal effect of hydration. This indicates a more active formation of new phases, including C-S-H gels and AFm phases (aluminate compounds), responsible for the density of the structure. Microstructure studies showed that when chalk and other carbonate additives are introduced, shells of hydrosilicates and hydrocarboaluminate are formed around the additive particles. These structures create a dense and closed capillary network, which reduces the permeability of concrete.

The mechanism of permeability reduction is substantiated: carbonate additives promote the formation of phases with a positive surface charge, which creates electrocapillary resistance for chloride ions. The dense structure of cement stone limits the diffusion of aggressive ions deep into the material. It is shown that by controlling

the dosage of additives and curing conditions, it is possible to achieve the formation of a multi-level concrete structure - from the submicrolevel to the mezolevel - with minimal open porosity and high diffusion resistance. Scientifically substantiated principles of modifying cementitious materials using carbonates to create corrosion-resistant composites with reduced permeability to chlorides are established.

The fourth section presents an experimental verification of the theoretical provisions outlined in the previous sections, with an emphasis on the practical implementation of mechanisms for reducing the permeability of cement composites for chlorides. It is shown that the introduction of carbonate additives (in particular, chalk and limestone) into the composition of cement-sand mortars and concretes does not lead to a decrease in strength with a rational selection of dosage. The strength increased in the early stages of curing due to active hydration interaction. The density of the solutions increased, indicating compaction of the structure.

Tests were carried out to simulate the penetration of chlorides in aggressive environments (salt water, salt solutions).

It was found that additives of chalk and other carbonates reduce the diffusion depth of chlorides by 2-3 times compared to the control samples; capillary suction capacity decreases and migration of Cl^- ions slows down; the formation of calcium hydrochloroaluminate effectively fixes some of the chloride ions in the structure, reducing their free activity.

Special stands have been developed to simulate real operating conditions of transport structures, where aggressive liquids and currents (for example, from electric transport) act on the structure. The results have shown that in the presence of a pulsating unidirectional current, the penetration of chlorides increases significantly; the use of modified cement composites reduces this effect due to the electrosurface barrier and dense matrix.

The effectiveness of carbonate additives in the composition of cement composites for transport structures has been experimentally confirmed; their use allows maintaining strength and reducing permeability for chlorides, especially under

electrical influences. This makes carbonate additives a promising component of anti-corrosion protection of structures.

The fifth section is devoted to the practical implementation of the scientific results obtained in the work and confirmation of their applied value in the construction of transport structures. Optimal compositions of concrete and cement mortars based on Portland cement with carbonate additives (chalk, limestone, etc.) are proposed, which have reduced permeability to chloride ions; demonstrate high resistance to corrosion under the influence of aggressive liquid media and stray currents; meet the requirements for strength, frost resistance and water resistance for transport infrastructure structures.

A technology for the current repair of bridge structures using modified cement compositions with increased resistance to chlorides has been developed and transferred to industrial operation. The introduction of this technology will increase the period between repairs and reduce operating costs.

The research results have been implemented in the educational process in specialty 192 Construction and civil engineering, educational programs of all educational levels "Industrial and civil construction".

Keywords: concrete, reinforcement corrosion, chloride ions, penetration, carbonate additives, cement hydration, calcium hydrocarboaluminates, electrocorrosion, structure formation, cement stone, durability of structures.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

1. Plugin A., Rucińska T., Borziak O., Pluhin O., Zhuravel V. Electrically Conductive Silicate Composite for Protection against Electrocorrosion. *Minerals*, 2023, 13, 610. <https://doi.org/10.3390/min13050610>
2. Borziak, O., Zhuravel, V. An investigation into the influence of various anti-stripping agents on the water stability of asphalt concrete. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*. 2023. № 2, С. 70-74 <https://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/42671>
3. Борзяк О. С., Журавель В. В. Пенетрація хлорид-іонів із водних розчинів у цементні матеріали. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2024. № 210, С. 78-86 <https://doi.org/10.18664/1994-7852.210.2024.320834>
4. Borziak, O., Zhuravel, V., Hudymenko, M. The influence of chloride ion diffusion on the structure of cement composites containing carbonate additives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2024, 1376(1), 012023. DOI 10.1088/1755-1315/1376/1/012023
5. Plugin A., Borziak O., Nykitynskyi A., Zhyhlo A., Zhuravel V. Correlation between crystallographic characteristics (according to the X-ray structural analysis data) and electrosurface mineral potentials. *AIP Conference Proceedings*, 2023, 2684, 040019. DOI 10.1063/5.0120005

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Borziak O., Rucińska T., Zhuravel V. The influence of carbonate additives on the formation of the structure of cement stone. *Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.167-168*

7. Гудименко М.С., Журавель В.В., Борзяк О.С., Шабанова Г.М. Методи дослідження спільної дії агресивних водних середовищ та електричного струму на цементні композитні матеріали. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.170-172
8. Журавель В.В. Дослідження penetрації хлорид-іонів в структурі цементних композитів з водних розчинів під впливом електричного поля. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.172-173
9. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Investigation of the diffusion of chloride ions in blended cement pastes. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1265-1268
10. Abramowicz M., Plugin A., Borziak O., Zhuravel V. Concrete for reconstruction of structures. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1425-1428
11. Plugin A., Borziak O., Pluhin O., Krykun O., Zhuravel V. Silicate and Portland cement based compositions for protection against electrical corrosion. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1548-1554
12. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Chloride binding in portland cement systems with carbonate additives. Збірник тез доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Структурутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій» 27-28 квітня 2023 р. в м. Одеса. ОДАБА, 2023. С. 49-51.
13. Plugin, A., Borziak, O., Kaliuzhna, O., Krykun, O., & Zhuravel, V. Protection Against Electrical Corrosion of Railway Constructions by Grounded

Screens from Silicate Compositions. In N. Pavlov (Ed.). BulTrans-2022 Conference Proceedings, Technical University of Sofia Publishing House, 2022. pp. 48-56.

14. Плугін А.А., Борзяк О.С., Никитинський А.В., Жигло А.А., Журавель В.В. Взаємозв'язок кристалографічних характеристик (за даними рентгеноструктурного аналізу) і електроповерхневих потенціалів мінералів. Тези доповідей 9-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 17-19 листопада 2021 р., Харків. УкрДУЗТ, 2021. С. 251.

ЗМІСТ

Вступ	16
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ТРАНСПОРТНИХ СПОРУДАХ	22
1.1 Експлуатація транспортних споруд в умовах впливу агресивних середовищ	22
1.1.1 Вплив рідких агресивних середовищ	23
1.1.2 Електричні впливи на транспортні споруди	26
1.2 Корозійні пошкодження сталеві арматури залізобетонних конструкцій	28
1.3 Сучасні засоби захисту транспортних споруд від агресивних впливів	34
1.3.1 Захист поверхні конструкцій транспортних споруд матеріалами, що дозволяють зберігати їх експлуатаційні властивості	35
1.3.2 Захист сталеві арматури залізобетонних конструкцій	36
1.3.3 Корозійностійкі бетони та розчини на основі портландцементу	38
1.4 Наукова гіпотеза	41
Висновки за розділом 1	41
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1 Методи досліджень	43
2.1.1 Методи визначення фізико-механічних властивостей цементних композиційних матеріалів	43
2.1.2 Дослідження проникнення (пенетрації) хлорид-іонів в структурі цементних композиційних матеріалів	44
2.1.3 Моделювання процесів проникнення (пенетрації) хлорид-іонів в структурі цементних композиційних матеріалів	46
2.1.4 Фізико-хімічні методи досліджень	48

	14
2.2 Матеріали	49
2.2.1 Характеристика в'язучих матеріалів	49
2.2.2 Характеристика мінеральних добавок до цементу, що використовуються в дослідженнях	52
2.2.3 Дрібний заповнювач	57
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДО ПРОНИКНЕННЯ ХЛОРИД-ІОНІВ	58
3.1 Термодинаміка процесів гідратації в присутності карбонатних добавок та процесів взаємодії мінералів цементного каменю з розчинами хлоридів	58
3.2 Калориметричні дослідження процесів гідратації цементних матеріалів у присутності карбонатних добавок	61
3.3 Електронно-мікроскопічні дослідження впливу карбонатних добавок на структуроутворення цементного каменю	64
3.4 Механізм зниження проникності для хлорид-іонів бетонів і розчинів на основі портландцементу	67
3.5 Формування структури бетону зі зниженою проникністю та підвищеною корозійною стійкістю	71
Висновки за розділом 3	75
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНИЖЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ДЛЯ ХЛОРИД-ІОНІВ БЕТОНІВ І РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ	77
4.1 Дослідження впливу карбонатних добавок на фізико-механічні властивості бетонів і розчинів на основі портландцементу	77
4.1.1 Вплив карбонатних добавок на міцність цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу	79
4.1.2 Вплив карбонатних добавок на середню густину цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу	81

4.2 Дослідження впливу карбонатних добавок на стійкість бетонів і розчинів на основі портландцементу до проникнення хлорид-іонів з різних середовищ	82
4.3. Дослідження сумісного впливу рідкого середовища і електричного поля на стійкість цементних композиційних матеріалів до проникнення хлорид-іонів	87
Висновки за розділом 4	99
РОЗДІЛ 5 ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	100
5.1 Рекомендації щодо складу бетонів і розчинів на основі портландцементу зі зниженою проникністю для хлорид-іонів для транспортних споруд	100
5.2 Використання результатів досліджень у навчальному процесі	111
Висновки за розділом 5	111
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	113
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	115
ДОДАТКИ	129

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Бетон складає основну частину світового сучасного будівництва. Різноманітність використання бетону та бетонних конструкцій вражає так як і умови та специфіка його використання у різноманітні чинників та впливів. Однією з найважливіших переваг бетону та залізобетону порівняно з металами та іншими матеріалами є його висока корозійна стійкість. Бетон і залізобетон є довговічними матеріалами, якщо застосовані правильно підібраний склад композита, відповідна технологія виготовлення та ефективні захисні заходи. Найбільш поширеними випадками корозійного пошкодження залізобетонних конструкцій є корозія сталевих арматур. Корозія сталі відбувається в результаті карбонізації бетону або внаслідок впливу середовища насиченого хлоридами, морозного руйнування бетону, у тому числі за посиленої присутності солей хлоридів, пошкодження бетону внаслідок капілярної абсорбції соляних розчинів і їх випаровування. Не менш суттєво впливають електричні струми, що викликають корозію як арматури, так і захисного шару бетону. Реальні умови експлуатації конструкції зазвичай пов'язані з наявністю декількох агресивних факторів.

Транспортні споруди регулярно зазнають впливу хлоридів, що потрапляють на їх конструкції з ґрунтів, або внаслідок використання протижеледних реагентів. Використання протижеледних матеріалів, що містять хлориди, для доріг, хоч і є необхідним заходом для забезпечення транспортної безпеки, призводить до інтенсивної корозії елементів сталевих конструкцій, а також пошкодження бетонних поверхонь, що негативно позначається на довговічності всієї інфраструктури. Гідротехнічні морські споруди, такі як причали, хвилерізи, мости і бурові платформи, постійно зазнають впливу солоної води, багатой на хлориди, яка проникає в бетонні і сталеві елементи, викликаючи їх руйнування. Не менш важливим є вплив струмів витоку та блукаючих струмів, які прискорюють корозійні процеси в бетоні та залізобетоні. Ці явища сприяють

значному скороченню терміну експлуатації таких об'єктів, що у свою чергу збільшує витрати на технічне обслуговування та ремонт.

Розуміння механізмів проникнення хлорид-іонів вглиб бетону і механізмів хлоридної корозії та розроблення відповідних методів захисту є ключовим завданням у контексті їхньої довговічності та безпеки експлуатації. Відповідно, актуальним є дослідження, що присвячені встановленню закономірностей структуроутворення цементного каменю з добавками, які знижують його проникність для хлорид-іонів, що дозволить розробити склади бетонів та будівельних розчинів, які будуть ефективно виконувати функції захисного шару в залізобетонних конструкціях транспортних споруд.

Зв'язок дослідження з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась на кафедрі будівельних матеріалів конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту у складі держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Теоретичні та експериментальні основи визначення, прогнозування та забезпечення несучої здатності та довговічності транспортних споруд в умовах агресивних впливів» (2019-2021, ДРН[№] 0119U100295); «Розвиток теоретичних основ і експериментальна перевірка нових ефективних способів підвищення несучої здатності та водонепроникності ґрунтів земляного полотна залізниць» (2020-2022, ДРН[№] 0120U102065); «Теоретичні та експериментальні основи створення композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих для захисту від електрокорозії і ремонту споруд залізничного транспорту» (2022-2023, ДРН[№] 0122U002125).

Мета роботи та завдання досліджень. Встановлення закономірностей структуроутворення цементного каменю зниженої проникності для хлорид-іонів за рахунок введення карбонатних добавок, розроблення складів бетону та розчину для транспортних споруд.

Для досягнення поставленої мети сформульовані завдання:

- аналіз існуючих теоретичних уявлень та експериментальних даних щодо корозійної стійкості та методів захисту транспортних споруд, що виготовлені з

бетонів та розчинів на основі портландцементу, в умовах впливу агресивних середовищ, у тому числі розчинів хлоридів, та електричного струму;

- встановлення особливостей процесу гідратації цементних в'язучих з карбонатними добавками;

- експериментальні дослідження, в тому числі фізико-хімічні, впливу карбонатних добавок різного генезису на процеси структуроутворення в бетонах та розчинах на основі портландцементу;

- експериментальні дослідження впливу карбонатних добавок на фізико-механічні та експлуатаційні властивості бетонів та розчинів на основі портландцементу;

- експериментальна перевірка впливу карбонатних добавок на глибину проникнення хлорид-іонів вглиб бетонів та розчинів на основі портландцементу, у тому числі тих, що піддаються додатковому впливу пульсуючого односпрямованого електричного струму.

Об'єкт дослідження – процеси формування структури портландцементного каменю, розчину та бетону з карбонатними добавками та механізм зв'язування хлорид-іонів, що проникають в конструкції споруд з оточуючого середовища.

Предмет дослідження – портландцементний камінь, розчин та бетон з карбонатними добавками зі зниженою проникністю для хлорид-іонів для транспортних споруд.

Методи дослідження. В експериментальних дослідженнях використано сучасні методи фізико-хімічного аналізу: визначення питомої поверхні мінеральних добавок і цементів – автоматичний прилад Блейна; визначення щільності компонентів – газовий пікнометр Ultrarус 5000; дослідження процесів гідратації в'язучих речовин – калориметр теплоти гідратації; дослідження макро- і мікроструктури досліджуваних матеріалів – стереоскопічний оптичний мікроскоп; електронно-мікроскопічний аналіз – скануючий електронний мікроскоп Hitachi TM3000 з насадкою EDS-Bruker для визначення елементного складу; визначення глибини проникнення хлорид-іонів – колориметричний метод. Для дослідження впливу агресивних середовищ, що містять хлорид-іони

та спільного впливу рідкого середовища і електричного поля було розроблено оригінальні методики та установки. Фізико-механічні властивості зразків цементно-піщаного розчину та бетону визначалися за методиками, що відповідають діючим національним стандартам.

Наукова новизна отриманих результатів.

- теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість зниження проникності для хлорид-іонів бетонів і розчинів на основі портландцементу за рахунок направленого структуроутворення цементного каменю в присутності карбонатних добавок;

- набули подальшого розвитку уявлення про особливості процесів структуроутворення цементного каменю з карбонатними добавками різного генезису, що полягають у спрямованому формуванні кристалогідратів анізотричної морфології;

- вперше встановлено, що на границі сферичних частинок крейди за рахунок пуцоланової реакції утворюється шар гідросилікатів кальцію, від якого від периферії до центру зростають кристали гідрокарбоалюмінатів кальцію;

- вперше встановлено, що введення карбонатних добавок призводить до утворення в цементному камені гідрокарбоалюмінатів кальцію, які здатні зв'язувати хлорид-іони за рахунок реакції заміщення карбонат-іонів;

- вперше встановлено, що введення карбонатних добавок забезпечує утворення додаткової кількості кристалогідратів (гідрокарбоалюмінатів кальцію) з позитивним поверхневим зарядом, стінки капілярів із яких перешкоджають дифузії аніонів хлору за рахунок електрокапілярного тиску.

Практичне значення одержаних результатів

- розроблено склади бетонів та розчинів на основі портландцементу стійкі до проникнення хлорид-іонів;

- для ТОВ «Будівельні технології України» розроблено «Спосіб поточного ремонту конструкцій мостів з рейковим електротранспортом цементними композиційними матеріалами стійкими до проникнення хлорид-іонів», впровадження якого забезпечить соціально-економічний ефект за рахунок

збільшення міжремонтного періоду експлуатації та збільшення довговічності конструкцій в цілому;

- теоретичні положення, що розроблені в дисертаційній роботі, а також отримані результати експериментальних досліджень, використані у навчальному процесі при підготовці студентів за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами всіх освітніх рівнів «Промислове та цивільне будівництво» в курсах: «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів конструкцій та споруд», «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними та мінеральними добавками і полімерами», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», «Відновлення експлуатаційних властивостей, захист конструкцій та споруд», у дипломному проектуванні.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові положення та результати, які виносяться на захист, отримані автором самостійно. Автором особисто проведено експериментальні дослідження, оброблено одержані дані, підготовлено впровадження результатів дисертаційної роботи у виробництво. Постановка завдання та формулювання основних положень і висновків проводились під керівництвом наукового керівника д.т.н., доц. Борзяк О.С. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить: - встановлення залежності між електрофізичними та фізико-механічними властивостями електрозахисних композитів [1, 11, 13]; - визначення ефективності різних типів добавок на водостійкість і проникність для агресивних середовищ асфальтобетону [2]; - дослідження впливу карбонатних добавок на глибину дифузії хлорид-іонів і міцність цементних композитів [3, 4]; - розрахунок електроповерхневого потенціалу мінералів з різними кристалографічними характеристиками [5, 14]; - термодинамічні розрахунки реакцій гідратації в цементних системах з карбонатними добавками [6, 12]; - аналітичний огляд методів дослідження спільної дії агресивних водних середовищ та електричного струму на композитні матеріали [7]; - дослідження впливу рН рідкої фази цементних композитів на ефективність використання колориметричного методу

[9]; - проектування складу корозійностійкого бетону для реконструкції елементів мостових конструкцій [10].

Апробація результатів дисертації. Основні результати і положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференціях: 9-й та 10-й Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2021, 2024); Міжнародній науковій конференції з авіонавтики, автомобільної та залізничної техніки та технологій VulTrans-2022 (Болгарія, Софія, 2022); Міжнародній науково-технічній конференції «Структуроутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій» (Одеса, 2023); 21-й Міжнародній конференції з будівельних матеріалів іbausil (Німеччина, Веймар, 2023); Міжнародній науково-технічній конференції «Сталий розвиток та відновлення об'єктів міської інфраструктури» MistoBud-2023 (Харків, 2023).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 наукових праць, з них 2 статті у наукових фахових виданнях України, 1 – у науковому періодичному виданні іншої держави, 3 – у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 9 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Повний обсяг дисертації становить 134 сторінки та включає 5 таблиць, 41 рисунок, список використаних джерел із 130 найменувань на 14 сторінках і 3 додатки.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ТРАНСПОРТНИХ СПОРУДАХ

1.1 Експлуатація транспортних споруд в умовах впливу агресивних середовищ

Колійне господарство України складає близько 21 500 км залізничних колій, і майже 50% з них електрифіковані (9 319 км.). Збереження експлуатаційних властивостей транспортних споруд, що обслуговують таку кількість колій є надзвичайно важливим завданням, оскільки агресивні фактори навколишнього середовища можуть значно скорочувати термін служби конструкцій, спричиняти пошкодження і знижувати безпеку об'єктів. У будівельних галузях транспортного призначення проектується, зводиться і експлуатується значна кількість споруд з бетону та залізобетону, конструкції яких перебувають в умовах постійного або періодичного впливу води і агресивних речовин, що містяться в ній. Згідно [1] пошкодження конструкцій у транспортних мережах включають поверхневі та підповерхневі дефекти, такі як корозія, розшарування, поверхневі тріщини, деформація, розколювання, лущення, висоли, ерозія, порожнечі, волога тощо. Корозія є процесом руйнування матеріалів у результаті їхньої реакції з навколишнім середовищем і одним з основних факторів, що впливають на довговічність інженерних конструкцій. Корозійне руйнування є незворотнім, викликає погіршення характеристик і властивостей матеріалу конструкції, що полягає у зміні маси, перерізу, міцності чи погіршенні інших кількісних характеристик і показників якості матеріалу і конструкції. Реальні умови експлуатації конструкції зазвичай пов'язані з наявністю декількох агресивних факторів. Транспортні споруди можуть зазнавати руйнівної дії одночасно води, хімічно і біологічно активних середовищ, поперемінного заморожування і відтавання, електричних впливів, зміни кліматичних умов протягом життєвого циклу конструкцій [2, 3], тощо. При цьому корозійному

руйнуванню зазнають як сталеві армуючі елементи, так і цементна матриця бетону [4].

1.1.1 Вплив рідких агресивних середовищ

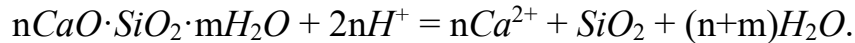
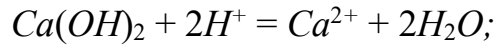
Вологісний режим є основним показником, що визначає агресивність середовища щодо конструкцій транспортних споруд. Рідке середовище містить розчинені солі, їдкі луги, агресивну вуглекислоту, мастила, нафту та нафтопродукти, розчинники тощо, концентрація яких і обумовлює агресивність.

У роботах [5, 6] запропоновано найбільш відому класифікацію корозії портландцементних бетонів від агресивних впливів, що включає три види:

I – фізико-хімічна корозія, що полягає в розчиненні і вимиванні водами продуктів гідратації портландцементу, а саме гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$. При цьому по мірі вичерпання $Ca(OH)_2$ відбувається розкладення гідросилікатів кальцію $nCaO \times SiO_2 \times mH_2O$ на $Ca(OH)_2$ і кремнезем SiO_2 з подальшим вилугуванням. У [7] емпірично встановлено граничну кількість CaO ($K_{CaO} \approx 10\%$ або 0,1), винесення якої призводить до гранично допустимого зниження міцності бетону (у разі подальшого винесення відбувається різке неприпустиме зниження міцності). З цієї величини обчислюється кількість води V_e , cm^3/cm^3 , яка, фільтруючи крізь одиницю об'єму бетону, призводить до винесення з нього цієї кількості CaO , за час τ (термін безпечної служби споруди). Такий вид корозії можливий тільки за умови постійної фільтрації води через бетон. Агресивність рідкого середовища визначається рівнем бікарбонатної лужності – вміст бікарбонатних іонів HCO_3^- , мг-екв/л.

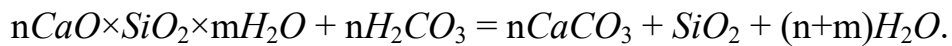
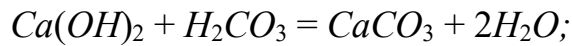
II – хімічна корозія виникає при взаємодії компонентів бетону з розчиненими у рідкому середовищі агресивними речовинами (найчастіше кислотами, лугами, солями) в результаті чого утворюються сполуки, що не мають в'язучих властивостей.

Кислотна корозія полягає у взаємодії гідроксиду і гідросилікатів кальцію з водневим іоном і утворенні розчинних солей за механізмом:



Показником агресивності в даному випадку є водневий показник pH рідкого середовища.

Особливим випадком кислотної корозії є вуглекислотна корозія. У разі наявності в рідких середовищах агресивної вуглекислоти H_2CO_3 відбувається її взаємодія з гідроксидом і гідросилікатами кальцію з утворенням кальциту і кремнезему:

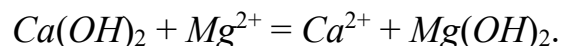


Показником агресивності рідких середовищ є вміст агресивної вуглекислоти, мг/л.

Вуглекислотна корозія може бути викликана впливом газоподібного середовища. Вуглекислий газ CO_2 повітря розчиняється у плівках конденсаційної вологи на поверхні конструкцій і підвищує вміст вуглекислоти. Показником ступеня агресивного впливу газоподібного середовища є вміст вуглекислого газу, мг/м³.

Лужна корозія обумовлена взаємодією заповнювачів, особливо тих, що містять реактивний кремнезем, або алюмінатних складових цементного каменю з їдкими лугами. Показником ступеня агресивної дії є вміст їдких лугів в перерахунку на іони Na^{2+} і K^+ .

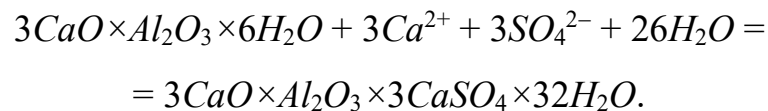
Магnezіальна корозія полягає у взаємодії гідроксиду кальцію з магnezіальними солями з утворенням гідроксиду магнезії і кальцієвих солей:



Показником агресивності є вміст магnezіальних солей в перерахунку на іон Mg^{2+} , мг/л.

III фізико-хімічна, у результаті якої в бетоні кристалізуються солі, що збільшують об'єм його твердої фази, спричиняють виникнення в бетоні внутрішніх напруг, тріщин і відслонень.

Сульфати (наприклад, зі стічних вод або морської води) взаємодіють з алюмінатами цементного каменю з утворенням гідросульфоалюмінату кальцію $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$ – еtringіту, що має об'єм у 4 рази більший ніж об'єм вихідних твердих сполук:



Показниками агресивності рідкого середовища за сульфатною корозією є вміст сульфатів в перерахунку на іон SO_4^{2-} .

Сольова корозія відбувається, коли конструкція контактує з сольовим розчином і одночасно має поверхні, що випаровують. У цьому разі сольовий розчин підсмоктується до цих поверхонь і випаровується, а під поверхнею кристалізуються означені солі. За відсутності таких поверхонь сольова корозія не відбувається навіть за наявності контакту із сольовими розчинами. Показниками агресивності рідкого середовища за сольової корозії є сумарний вміст хлоридів, сульфатів, нітратів, інших солей.

У [8] окрім наведених виділений ще такий вид корозії, як біохімічна корозія. В агресивних рідких середовищах, таких як стічні води, можуть розвиватись мікроорганізми, що виділяють кислоти, які в подальшому відповідно до механізму кислотної корозії руйнують цементний камінь бетону.

Проникнення рідких агресивних речовин у зволожені бетонні та залізобетонні конструкції відбувається шляхом дифузії крізь їх капіляри. Як показано в роботах [9, 10, 11] проникнення води відбувається за закономірностями безнапірної водопроникності під впливом зовнішнього гідростатичного та внутрішніх тисків – капілярного, електрокапілярного, осмотичного, капілярно-осмотичного, внутрішнього тертя (в'язкої течії), потенціалу течії. Спрямоване структуроутворення в процесі гідратації

забезпечить кольматацію порового простору композитів на основі портландцементу кристалічними продуктами, а збільшення електрокапілярного тиску при контакті з розчинами солей дозволить сформувати умови для гальмування процесу penetрації іонів солей вглиб. За даними розрахунку [11, 12] непроникними для фільтрації є бетони і розчини з розміром капілярів до 1 мкм, для капілярного підняття – до 100 нм, для дифузії та безнапірної водопроникності – до 10 нм.

1.1.2 Електричні впливи на транспортні споруди

У колійному господарстві на електрифікованих ділянках в шпалах, фундаментах будівель і споруд, мостах, на об'єктах електрогенерації, та що є зараз та в майбутньому актуально фортифікаційних бетонних спорудах навколо електрогенеруючих потужностей, підстанцій тощо розповсюджений особливий вид корозії – електрична корозія блукаючими струмами.

Вже досить давно відомо про вплив електричного поля на пришвидшення проникнення агресивних середовищ у капілярно-пористу структуру цементних матеріалів [13]. Проте все одно у більшості робіт розглядається корозійний вплив електричного струму тільки на сталеву арматуру [14, 15, 16, 17]. У роботах [9, 10, 18, 19, 20, 21, 22] розглядається механізм електричних впливів на бетон, цементний розчин кам'яної кладки, конструкції з них та їх наслідків.

Електрокорозія бетону виникає в результаті протікання крізь нього електричного струму і, так само як інші види корозії, викликає незворотне погіршення властивостей бетону. Корозію викликає постійний і змінний струм.

Постійний струм викликає електрокорозію тільки водонасиченого або вологого бетону у разі його пульсуючого характеру (односпрямований пульсуючий струм) [9, 10, 19, 20]. Така корозія може виникати під час проходження поїздів обводненою залізобетонною спорудою на електрифікованих постійним струмом ділянках залізниць. Врахування реальної субмікроструктури цементного каменю, електроповерхневих властивостях її

елементів, електроповерхневих взаємодій один з одним і з особливостями протікання розчинення портландиту на границі бетону з водою в електричному полі, що виникає під впливом струмів витоку, дозволило довести руйнівний вплив постійного струму. Механізм подібний до відомого механізму вилуговування – струми витоку, протікаючи крізь бетон, обумовлюють розчинення та винесення із цементного каменю портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Електрокорозія бетону полягає у багатократному прискоренні вилуговування гідроксиду кальцію під дією електроміграційних сил, що створюються односпрямованим пульсуючим потенціалом. На початку та у кінці кожного циклу пульсації виникає різниця величин сили струму, що обумовлена винесенням катіонів Ca^{2+} із бетону через грань конструкції. Постійне в кожному циклі винесення підтримується розчиненням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ під дією електричного струму і потоку води. Кількість заряду Q , винесеного із конструкції, і маса m винесеного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ визначиться виразами, відповідно:

$$Q = \sum_{i=1}^n \Delta I_i \times t_i; \quad m = Q \times M / F, \quad (1.1)$$

де ΔI – різниця між струмом в конструкції на початку і у кінці кожного циклу, А; t_i – тривалість циклу, с; n – кількість циклів; M – молекулярна маса $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 74 г/моль; F – число Фарадея, $9,65 \times 10^4$ Кл/моль.

Змінний струм спричиняє менш інтенсивну електрокорозію водонасиченого бетону [9, 20, 22]. У такому випадку електрокорозія проявляється в розчиненні продуктів гідратації цементу внаслідок впливу на них так званих струмів критичної частоти: для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – близько 80 Гц, гідросилікатів кальцію – 550 Гц, гідромоносульфоалюмінату кальцію – 40 Гц, еtringіту – 100 Гц. Електрокорозійне руйнування розчину і бетону змінним потенціалом і струмом витоку обумовлено однобічною провідністю в електричному полі гідросилікатного гелю, що має величезну питому поверхню, і їх вилуговуванням шляхом електроміграційного та дифузійного переносу іонів.

Як відмічене в роботах [84, 85] електричний струм пришвидшує руйнування матеріалів на основі цементу, які контактують з рідким агресивним середовищем, що містить сульфати. Електричний струм інтенсифікує penetрацію сульфат-іонів з рідкого середовища вглиб матеріалу.

Таким чином електричний струм викликає електрокорозію бетону, яка полягає в збільшенні проникності рідкого агресивного середовища вглиб матеріалу, у прискоренні процесу відведення іонів з рідкої фази бетону та інтенсифікації розчинення продуктів гідратації цементу.

1.2 Корозійні пошкодження сталевих арматур залізобетонних конструкцій

Корозія сталевих арматур в бетоні спричиняє структурні пошкодження, а витрати на ремонт кородованих конструкцій щорічно оцінюються в мільярди доларів [24]. Погіршення експлуатаційних характеристик існуючих залізобетонних конструкцій через корозію внутрішньої сталевих арматур вже давно є світовою проблемою [25], рис. 1.1. За останні десятиліття передчасний вихід із ладу бетонних конструкцій через корозію арматур привернув значну увагу у всьому світі. Так, у 1975 році Національне бюро стандартів США встановило, що корозія сталі в бетоні становить приблизно 40% від усіх втрат, пов'язаних із корозією інфраструктури в країні. Дослідження у Швейцарії підтвердило, що аналогічні витрати характерні й для Європи. У 1980 році Китайський науково-дослідний інститут автодорожнього будівництва провів обстеження 18 портових споруд на півдні Китаю, яке показало, що понад 80% залізобетонних конструкцій зіткнулися з проблемами корозії сталі, а в деяких випадках корозія почалася вже через 5–10 років після завершення будівництва [24].

Хоча новозбудований бетон має високу якість, він може захищати сталеву арматуру від корозії лише протягом певного терміну служби конструкції. Якщо бетон починає піддаватися корозії після закінчення цього терміну, він поступово

руйнується, що може призвести до необхідності ремонту або відновлення конструкції. У залізобетонних конструкціях основна умова безпеки сталевих армуючих елементів – висока лужність цементної матриці та відсутність у рідкій фазі бетону агресивних речовин, що викликають корозію, зокрема хлоридів [25, 26, 27, 28].

Бетон має рН понад 12,5, що робить його дуже лужним. Завдяки цьому формується захисний шар на поверхні сталі, який знижує ризик корозії. Підтримка цього захисного шару запобігає корозії. Однак існують два основні механізми, які можуть зруйнувати цю плівку: карбонізація та хлоридна атака [31]. Корозія арматури може мати різні форми – від рівномірної до локалізованої (пітингова корозія).

*a**б*

Рис. 1.1. Корозія сталевної арматури в мостових конструкціях:

а – Вашингтонський міст [29], США; б – міст у Штаті Мінесота, США [30]

У природному середовищі, особливо в морській зоні або поблизу солоних озер, агресивні речовини (наприклад, іони хлору та сульфатів) можуть руйнувати цю плівку, знижуючи її захисні властивості.

Оскільки об'єм корозійних продуктів зазвичай у 3–4 рази перевищує об'єм вихідної сталі, виникає внутрішня напруга, що може призвести до утворення тріщин, відшарування або руйнування бетонного покриття. У разі локалізованої хлоридної корозії тріщини можуть не з'являтися протягом тривалого часу, однак

після розтріскування бетонного покриття арматура стає більш вразливою до впливу навколишнього середовища, що прискорює корозійний процес [24].

Корозія арматури в бетоні є електрохімічним процесом, який виникає через різницю концентрацій розчинених іонів у бетоні. Також вона може відбуватися через наявність двох різних металів у бетоні або через значні відмінності в характеристиках поверхні сталі, що призводить до утворення електрохімічних комірок або корозійних осередків.

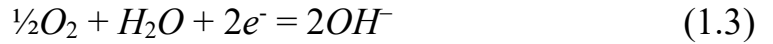
Цей тип корозії також називають електролітичною або гальванічною корозією. Він створюється при появі різниці потенціалів між контактами в електроліті. У системі, еквівалентній компактній електрохімічній комірці, метал із нижчим потенціалом поводить як анод, що спричиняє його швидше розчинення. Особливістю такої корозії є перенесення електричних зарядів у процесі корозії. Коли металеві частини контактують одна з одною в присутності розчинів, що мають природу електроліту, утворюється електричний елемент. Металеві частини є електродами, а роль електроліту відіграє вода або волога, що конденсується на металі, яка накопичується в навколишньому середовищі і забруднена мінімальною кількістю кислотних або лужних речовин. Коли термодинамічний потенціал металу в даному середовищі не досягає мінімуму, він знаходиться в нестабільному металевому стані. Це стан, який характеризує більшість технічних металів.

Цей стан стає іонним, коли він поєднується зі зниженням термодинамічного потенціалу [32]. Коли поверхня металу контактує з електролітом, деякі його атоми переходять у розчин у вигляді позитивних іонів, тобто катіонів. Вільні електрони, що залишаються в металі, викликають негативну поляризацію, як показано на рис. 1.2

Корозія арматурної сталі (електрохімічна) обумовлена електрохімічним процесом окислення заліза, при якому на поверхні арматури при її контакті з електролітичним середовищем виникають анодні і катодні ділянки, на яких відбуваються, відповідно, анодний процес (окислення заліза):



і катодний процес (відновлення кисню):



Вказаний електрохімічний процес протікає за $pH \leq 11,8$. За $pH > 11,8$ залізо знаходиться у пасивному стані за рахунок утворення на поверхні анодних ділянок нерозчинних захисних плівок із гідроксидів заліза. Порочий електроліт портландцементного бетону має $pH = 12-13$, тому він пасивує арматурну сталь, а захисний шар із щільного бетону без тріщин забезпечує надійний захист арматури.

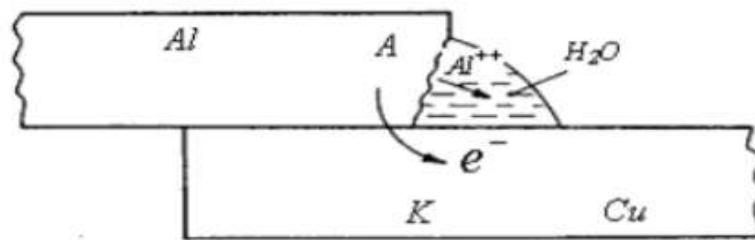


Рис. 1.2 Принципова схема процесу електрохімічної корозії на стику алюмінієвої та мідної шини за наявності вологи [32]

Іншим механізмом, що сприяє корозії арматури, є корозія, викликана сульфатами [31]. У твердому стані сірка не становить великого ризику, але у розчиненій формі вона може проникати в пори бетону та взаємодіяти з продуктами гідратації цементу. Корозія арматури відбувається в місцях, де її перетинають тріщини в бетоні, через які до арматури потрапляє волога, кислі гази або іони, особливо хлориди Cl^- , сульфати SO_4^{2-} , що утворюють електролітичне середовище, рис. 1.3. Тому ступень агресивного впливу газоподібних середовищ залежить від вмісту кислих газів і вологісного режиму

приміщення, а рідких середовищ— від вмісту іонів Cl^- , SO_4^{2-} причому ступінь їх дії значно вищий за умови періодичного змочування конструкції, аніж за постійного занурення.

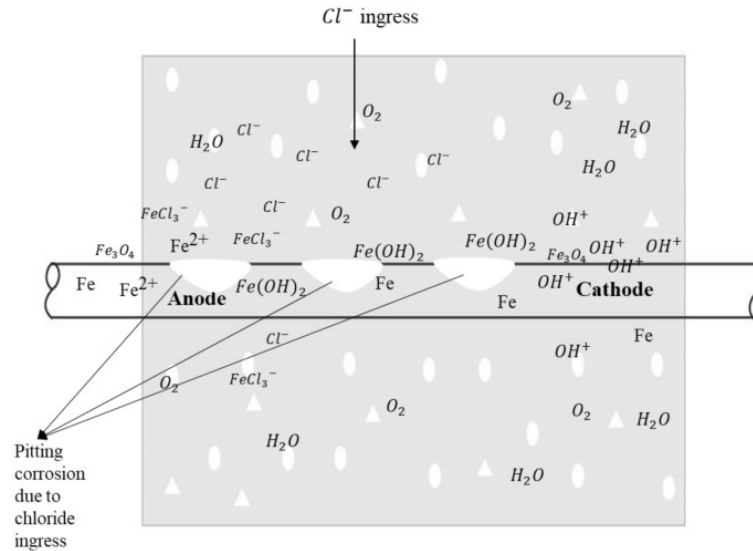


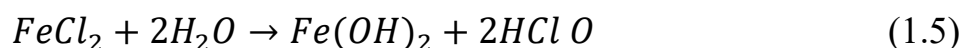
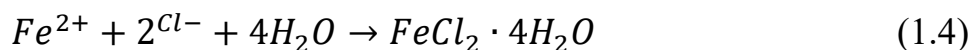
Рис. 1.3 Механізм проникнення хлоридів, який призводить до точкової корозії [31]

Найбільш інтенсивно процес корозії сталевих армуючих елементів протікає в умовах критичного значення співвідношення концентрації іонів Cl^- та OH^- [33, 34, 35, 36]. Впливу хлоридів піддаються будь-які конструкції, які контактують з морською водою, підземними водами, що містять хлор, і протиожеледними реагентами [37].

Процес корозії залізобетонних конструкцій досить складно спрогнозувати. У роботі [37] розроблено вдосконалену модель надійності життєвого циклу структурного зносу конструкцій бетонних мостів, включаючи покращені моделі корозії, спричиненої хлоридами. Прогнозування деструкційних процесів у конструкціях може бути відносно точним лише для коротких періодів часу і навіть за ці короткі періоди експлуатаційні характеристики можуть суттєво змінитись. Так, наприклад, у конструкціях є ймовірність розвитку мережі тріщин [3837], за наявності яких швидкість перенесення агресивних водних розчинів до арматури значно збільшиться [2637]. Необхідно також відзначити, що, коли

починається процес корозії, сталі в бетоні, який викликаний наявністю хлорид-іонів, відбувається ланцюг реакцій, в результаті яких утворюється гідроксид заліза, а самі хлорид-іони в результаті залишаються в «вільному вигляді» і можуть провокувати подальші корозійні процеси. Тобто хлорид-іони в процесі корозії не зв'язуються і не витрачаються [31, 39, 37].

Роль іонів хлориду під час анодної реакції показано в (1.4), а катодної реакції показано в (1.5). Ці рівняння показують, що іони хлориду не беруть участі в реакції, але вони відіграють важливу роль, оскільки вони каталізують реакції корозії та діють як носії, що транспортують продукт корозії [26].



Початок явища корозії пов'язаний з активністю хлоридів, які проникають глибоко в бетон, поки концентрація хлоридів не досягне арматурного стрижня і не перевищить порогове значення. Наявність іонів хлориду в залізобетоні викликає руйнування пасивуючого шару арматурних стрижнів, зниження рН порового розчину, оскільки знижується розчинність гідроксиду кальцію, підвищення вологості за рахунок абсорбційних властивостей солей у бетоні, підвищення електропровідності бетону.

Вільні іони хлориду в поровому розчині відповідають за початок і поширення корозії, тоді як зв'язані хлориди можна вважати нешкідливими, але слід бути обережними, оскільки вони можуть перетворюватися на вільні хлориди. Це означає, що при досягненні хлорид-іонами поверхні арматури корозійний процес розвиватиметься безперервно навіть без збільшення концентрації хлоридів. Отже, одним із способів зменшення дифузії хлорид-іонів углиб бетону є їх зв'язування в стабільні продукти гідратації.

Специфічним видом корозії арматурної сталі є електрокорозія під впливом блукаючих струмів. Щодо розвитку цього виду корозії погляди окремих учених узгоджуються, оскільки ґрунтуються на традиційних теоріях електрохімічної

корозії і електрокорозії металів, що вважаються завершеними. Сучасні дослідження [40, 41] дозволили розкрити дійсний механізм виникнення анодних і катодних ділянок на відкритій поверхні сталі і під захисним покриттям. Опис цього механізму ґрунтується на уявленнях про субмікроструктуру сталі і захисних покриттів і їх електроповерхневі властивості. Електрокорозія арматури під дією високовольтної змінної напруги здійснюється шляхом безповоротного виносу за межі захисного шару бетону катіонів заліза Fe^{2+} . Цей винос супроводжується переходом з арматури вивільнюваних електронів в гідроксильні комплекси типу $OH-H^+-OH^-$, які переходять до поверхні арматури з естафетного механізму.

1.3 Сучасні засоби захисту транспортних споруд від агресивних впливів

У складних умовах навколишнього середовища широкий спектр агресивних факторів може пошкодити цементні матеріали за дуже короткий час впливу, проникаючи глибоко в бетон. Залишається дискусійним питання про те, чи можна покладатися лише на якість бетону, щоб захистити вбудовану в нього сталь від корозії, чи сталь потребує додаткового захисту того чи іншого типу. Розумним рішенням є прийняття глобальної стратегії проектування, згідно з якою бетон розроблено та захищено для підвищення його високої якості завдяки структурі з низькою проникністю, тоді як сталь додатково захищена для протидії можливим поганим польовим практикам. Для боротьби з корозією та продовження терміну служби залізобетону запропоновані та застосовані різні методи, зокрема:

- покриття бетону – нанесення спеціальних захисних покриттів для зменшення проникності бетону;
- покриття арматури – електрохімічний бар'єр між арматурою та цементним матеріалом для мінімізації реактивних ділянок (бар'єрні покриття) [26];
- катодний захист і витяг хлоридів із бетону [26];

- заміна арматури – використання сталей із підвищеною корозійною стійкістю;

- інгібітори корозії – хімічні речовини, що пригнічують корозію, які можна додавати у бетон або наносити на його поверхню [42].

1.3.1 Захист поверхні конструкцій транспортних споруд матеріалами, що дозволяють зберігати їх експлуатаційні властивості

У випадках захисту від корозії існуючих залізобетонних конструкцій практичним варіантом є нанесення покриття на бетонну поверхню [43, 44, 45, 46]. Крім антикорозійного захисту, таке покриття може виконувати й декоративну функцію [25]. Антикорозійний механізм покриття бетонної поверхні полягає в зменшенні проникнення агресивних агентів (наприклад, вуглекислого газу, іонів хлориду, кисню, води) або в зниженні провідності бетону та швидкості корозії [47].

Органічне покриття може утворювати суцільну плівку на поверхні бетону та має високу хімічну стійкість до проникнення агресивних речовин. Силани, силוקсисилани та подібні хімічні речовини можуть проникати в пори бетону та реагувати з водою всередині, утворюючи гідрофобний (водовідштовхувальний) шар [48]. Водовідштовхувальна здатність є важливим показником для органічного покриття, оскільки вода виступає в ролі переносника шкідливих іонів. Багато типів полімерів (наприклад, акрилат, поліуретан, хлоркаучук і епоксидні) використовуються як матриця органічного покриття. Найбільшим недоліком органічного покриття є поступове погіршення його захисної дії при зіткненні як з високою лужністю всередині (бетон), так і з ерозійним середовищем зовні.

Неорганічне покриття поступово стає трендом через його кращу довговічність, ніж органічне покриття. Неорганічне покриття — це матеріал на основі цементу з низькою проникністю та товщиною <10 мм [11, 49]. Розчин, як правило, дрібнозернистий і модифікований полімерами, щоб зменшити його

проникність і збільшити зв'язок з бетоном. В останні роки часто пропонуються та досліджуються геополімерні покриття з високою стійкістю до хімічного впливу [50, 51].

Одним з основних факторів, що впливають на руйнування автомобільно-дорожніх залізобетонних споруд є морозне руйнування. Бетон за своєю природою пористий і гідрофільний, що часто призводить до обмерзання поверхні від замерзаючої води. Налиплий лід робить бетонну дорогу слизькою і значно підвищує ризик дорожньо-транспортних пригод, тому вимушеною мірою є використання протиожеледних засобів. Пористий і гідрофільний бетон легко поглинає протиожеледні реагенти, які викликають корозію арматурної сталі. Ефективним методом захисту таких конструкцій є використання асфальтобетону, який відрізняється високою водонепроникністю, він захищає конструкції від проникнення не тільки води, але й рідких агресивних середовищ. В процесі експлуатації доріг асфальтобетон часто піддається різноманітним впливам, включаючи транспортні навантаження, перепади температур, атмосферні опади та інші природні впливи навколишнього середовища. Одним з ключових факторів, що впливає на водонепроникність асфальтобетону, є адгезійні властивості [52], які безпосередньо пов'язані зі стабільністю та стійкістю до старіння поверхневого шару асфальтобетону.

1.3.2 Захист сталеві арматури залізобетонних конструкцій

Для захисту сталі, вбудованої в цементні матеріали, використовуються різні заходи захисту від корозії. На ринку існує кілька антикорозійних систем, які відрізняються за вартістю. Ці системи передбачають використання захисних покриттів, катодного захисту або антикорозійних домішок. Бувають випадки, коли певні заходи захисту поєднуються.

Перспективним рішенням у боротьбі з корозією є введення добавок-інгібіторів корозії [31, 42 53], які підвищують стійкість бетону до корозії за рахунок зменшення проникнення вологи. В основному це нітрати та фосфати, які

ефективно борються з хімічними реакціями, що відбуваються між компонентами бетону та навколишнім середовищем, і зменшують розширення лужного гелю. Інгібітори корозії вибираються на основі розчинності рідини та дисперсії в середовищі, яке інгібується. Важливою перевагою є те, що інгібітори можна вводити без порушення роботи системи. Вони уповільнюють процес корозії шляхом збільшення анодно-катодної поляризації, збільшення електричного опору металевої поверхні та обмеження маневрування поверхневих іонів металу.

Інгібітори корозії класифікуються за такими критеріями [31, 42]:

- за механізмом дії: анодні інгібітори – пасивують металеву поверхню, сповільнюючи анодні реакції окиснення; катодні інгібітори – знижують швидкість катодних реакцій, нейтралізуючи кислі середовища; змішані інгібітори – впливають на обидва процеси (анодний та катодний);

- за хімічною природою: неорганічні інгібітори – містять нітрити, силікати, фосфати, вони пригнічують електрохімічні реакції на аноді та катоді металу; органічні інгібітори – містять сполуки азоту (*N*), кисню (*O*) та сірки (*S*), ці речовини утворюють захисний шар на поверхні металу;

- за способом застосування: адмісовані інгібітори – додаються безпосередньо в бетонну суміш під час приготування; міграційні інгібітори – наносяться на поверхню бетону, після чого проникають всередину до арматури.

Ще одним з варіантів, який використовується для антикорозійного захисту сталевих арматур, є нанесення захисного покриття на арматуру, яке поєднує в собі бар'єрне покриття з інгібітором і бар'єрне покриття з цинком як тимчасовим анодом. Антикорозійні покриття, модифіковані полімерами на цементній основі, в основному являють собою суміш епоксидних емульсій з цементом або акрилату з цементом. На відміну від самого епоксидного покриття, вони не знижують зв'язок між бетоном і арматурою і підтримують високу лужність середовища, що оточує стрижень. Однак недоліком цього розчину є його схильність до руйнування через безперервне проникнення хлоридів.

1.3.3 Корозійностійкі бетони та розчини на основі портландцементу

Довговічність композитів на основі мінеральних в'язучих визначається їх проникністю для робочих середовищ і стійкістю в них. Проникність визначається щільністю структури композитної матриці, формою і розміром пор, наявністю тріщин. Зниження проникності композитів для агресивного середовища можна досягти шляхом регулювання процесів структуроутворення, що досягається шляхом контролю технологічних режимів.

Для поліпшення властивостей композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих їх модифікують введенням хімічних і мінеральних добавок. Це дозволяє контролювати процеси структуроутворення. Крім того, сьогодні загально визнано, що впровадження мінеральних наповнювачів, особливо промислових відходів, як самостійного компонента бетонно-розчинних сумішей є одним із суттєвих факторів здешевлення цементних композицій [54, 55, 56, 58, 57]. Проте серед науковців досі тривають дискусії щодо механізму впливу високодисперсних мінеральних наповнювачів на структуру та властивості цементного каменю.

Вивченню процесу дифузії агресивних іонів вглиб залізобетонних конструкцій присвячено багато наукових робіт. Наприклад, робота [59] присвячена вивченню реального переносу хлоридів у конструкціях бетонних мостів, розташованих у морському середовищі. У роботах [60, 61, 62, 63] запропоновано різні моделі для прогнозування ефективної дифузії хлоридів у бетон.

Одним із ефективних методів зменшення дифузії агресивних речовин є застосування бетонів з низькою проникністю, отримання яких можливе за рахунок застосування добавок, що сприяють формуванню щільної структури [117, 69, 64]. Системний підхід до методології визначення кількісних залежностей полімодального диференційного та інтегрального розподілів розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею з ціллю керування структурно-фазовими взаємодіями цементуючих матеріалів на різних

функціональних рівнях реалізовано в роботах [65, 66]. У роботах [67, 68] для отримання надшвидкотверднучих, тріщиностійких дорожніх бетонів та гідроізоляційних розчинів використано нанорозмірні частинки та волокна, що теж вплинуло на формування щільної структури портландцементних композитів.

У роботах [69, 70, 71, 72, 73, 74] відзначено, що хлориди повільніше проникають у цементні системи у разі формування тонкої мережі пір, або у разі високого вмісту фаз AFm , які здатні адсорбувати та зв'язувати хлориди.

Загалом же проникнення хлоридів у бетон залежить від коефіцієнта дифузії хлоридів та сполучної здатності твердих речовин цементної матриці.

Ще одним із способів зменшення дифузії хлоридів углиб бетону є зв'язування іонів хлору в стабільні продукти гідратації. У роботах [77, 78] розглядається теоретична можливість впливу зв'язування хлоридів на швидкість їх проникнення. Вивченню впливу карбонатних домішок на зв'язування іонів хлору в цементних системах присвячені роботи [69, 71]. У роботі [79] показано, що розчини з 20% домішкою доломітового вапняку краще протидіють впливу агресивних середовищ, ніж контрольні склади без добавок. Ці дослідження підтверджують, що системи, що містять карбонати, мають підвищену здатність зв'язувати хлориди.

Іони хлориду у звичлому цементному камені асоціюються з продуктами гідратації портландцементу і в такий спосіб змінюють його мінералогію. Як показано в роботі [63], транспорт хлоридів через цементні матеріали визначено явищами розчинення портландиту і осадження мінералів на основі хлоридів, а саме солей Фріделя та Кузеля. У цементних системах тверді фази складаються переважно з портландиту і гелеподібної фази, гідрату силікату кальцію, позначеного як $C-S-H$. Оксид алюмінію поєднується з водою, кальцієм і сульфатом, утворюючи фази AFt і AFm . Цементні пасти містять приблизно 5-15 % ($AFm+AFt$). Іони хлориду, які надходять у цементну систему через воду для замішування або з утилітарного середовища, витісняють сульфати з моноссульфоалюмінату, утворюючи в такий спосіб сіль Кузеля за нижчих концентрацій хлориду та сіль Фріделя за вищих концентрацій. Вивільнені

сульфат-іони реагують із кальцієм і алюмінієм. Це призводить до утворення еtringіту, який зазвичай викликає розширення об'єму, але також закриває пори. За наявності гідрокарбоалюмінатів хлорид-іони витісняють карбонат із монокарбоалюмінатної фази і в такий спосіб утворюють сіль Фріделя [63, 71]. Вивченню впливу карбонатних домішок на зв'язування іонів хлору в цементних системах присвячені роботи [71, 75, 76, 80, 81]. Ці дослідження підтверджують, що системи, які містять карбонати, мають підвищену здатність зв'язувати хлориди. Карбонати гальмують потенційно експансивні реакції проникнення хлориду, але водночас знижують загальну здатність зв'язувати хлориди та збільшують співвідношення Cl^- / OH^- у воді [63]. У різних літературних джерелах є суперечливі відомості про вплив карбонатних добавок на проникнення хлоридів у бетон. Карбонати часто використовують як компонент бетону. Одним із них є вапняковий пил, який походить переважно із заповнювачів, отриманих із осадових гірських порід. Він служить заміною дрібного заповнювача [82]. Випробування, проведені на проникнення іонів хлориду в бетон із використанням вапнякового пилу, показують, що чим більше вапнякового порошку в бетоні, тим швидше в нього проникають іони хлориду. Вапняковий порошок збільшує вміст капілярних пор, що є основним фактором, який впливає на швидкість дифузії хлорид-іонів у бетоні [82]. Інші ж дослідження [83] показали, що проникнення іонів хлориду в бетон значно знижується за використання мінеральних добавок, зокрема карбонатів кальцію. У перерахованих роботах не досліджувався вплив умов утворення та структури карбонатних добавок на формування структури цементних композитів та їх стійкість до проникнення агресивних середовищ, що містять іони хлору. У зв'язку з тим, що дані про вплив карбонатів на проникнення хлоридів суперечливі, доцільним є проведення експериментальних досліджень впливу мінерального складу цементу, а саме наявності карбонатних мінеральних добавок на глибину пенетрації хлорид-іонів у цементні композити.

1.4 Наукова гіпотеза

Аналіз існуючих уявлень щодо закономірностей формування структури та механізмів корозійного руйнування цементних матеріалів дозволив висунути наступну наукову гіпотезу:

Зниження проникності бетону для хлорид-іонів забезпечить спрямоване структуроутворення цементного каменю з підвищеним вмістом гідрокарбоалюмінатів кальцію, що утворюються за рахунок введення високодисперсної крейди, та які мають позитивний поверхневий заряд і розвинуту поверхню, що обумовлює зв'язування хлорид-іонів.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1

1. Проведений аналіз впливу агресивних середовищ, що впливають на довговічність транспортних споруд. Основними чинниками, що визначають агресивність рідких середовищ є вміст кислот, солей, лугів, агресивної вуглекислоти та біогенного матеріалу.

2. Електричні впливи, зокрема дія блукаючих струмів та струмів витоку, прискорюють руйнування цементної матриці бетону через електрокорозію. Особливо небезпечною є дія односпрямованого пульсуючого струму, який збільшує проникність бетону для рідких агресивних середовищ, а також посилює вилугування гідроксиду кальцію з цементної матриці.

3. Корозія сталевих арматур є однією з головних причин передчасного зносу залізобетонних конструкцій. Процес має електрохімічний характер і залежить від порушення пасиваційного шару на сталі під дією хлоридів, сульфатів і карбонатів. Найбільш небезпечним для арматури є вплив хлорид-іонів, які каталізують корозійні процеси, залишаючись у «вільному» стані навіть після реакції. Це призводить до незворотного руйнування захисного шару і прискореної деградації конструкцій.

4. Насьогодні розроблено комплекс методів захисту залізобетонних конструкцій, а саме: використання антикорозійних покриттів, інгібіторів, катодного захисту, а також застосування органічних та неорганічних покриттів бетону, особливо геополімерів.

5. Одним з ефективних напрямів підвищення стійкості бетону до дії хлоридів є застосування корозійностійких бетонів з низькою проникністю, що забезпечується введенням мінеральних добавок. Спрямоване структуроутворення цементного каменю з високим вмістом гідрокарбоалюмінатів кальцію можливе за рахунок введення високодисперсної крейди, що забезпечує додаткове зв'язування агресивних іонів та зниження дифузійної проникності бетону.

6. Сформульовану наукову гіпотезу щодо зниження проникності матеріалів на основі портландцементу для хлорид-іонів, яка полягає у спрямованому структуроутворенні цементного каменю в присутності добавки високодисперсної крейди, що спричинить утворення гідрокарбоалюмінатів кальцію з розвиненою поверхнею і позитивним поверхневим зарядом.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методи досліджень

2.1.1 Методи визначення фізико-механічних властивостей цементних композиційних матеріалів

Істина густина

Істину густину компонентів розчину та бетону визначали за допомогою газового пікнометра Ultraruc 5000 Foam (Anton Paar, Австрія). Газовий пікнометр Ultraruc вимірює щільність твердих та напівтвердих речовин, що використовується для відстеження чистоти чи пористості. Пікнометр дозволяє вимірювати об'єм і густину твердих об'єктів неруйнівним способом. Останнє досягається шляхом використання принципу витіснення рідини Архімеда та закону Бойля про співвідношення об'єму та тиску відповідно для рідинних та газових пікнометрів. Принцип Архімеда полягає в тому, що об'єкт, повністю або частково занурений у рідину, піднімається силою, що дорівнює вазі витісняється рідини. В якості витісняючої рідини використовується газ, оскільки він проникає в найтонші пори, забезпечуючи максимальну точність. Саме тому в даному пікнометрі використовується гелій, оскільки його малий атомний розмір дозволяє проникати в пори, що наближаються до одного ангстрема. Його поведінка як ідеального газу також є бажаною.

Питома поверхня

Для визначення питомої поверхні використовували автоматичний тестуючий прилад Blaine BSA1 (Acme Labo, Франція). Апарат використовується для визначення питомої поверхні порошкоподібних продуктів. Чим більше значення Blaine, тим дрібніше матеріал. Це індекс може бути використаний, наприклад для оцінки зусилля помелу на цементному заводі та властивостей цементу у будівництві. Метод, що застосовується, визначає тонкість продуктів

шляхом вимірювання часу, що пройшов для проходження заданої кількості повітря через ущільнений шар зразка. Після вибору тестового матеріалу з бази даних матеріалів та введення специфічних для тесту параметрів випробування виконується повністю автоматично. Манометр із U-подібною трубкою, оснащений світловими бар'єрами, створює негативний тиск за допомогою електромагнітного клапана та мембранного насоса. Цей негативний тиск компенсується деякою кількістю повітря, що протікає через шар порошку вимірювальну комірку. Потім апарат автоматично оцінює тест, відображає результат та зберігає його, включаючи параметри тесту, у базі даних.

Метод гідростатичного зважування

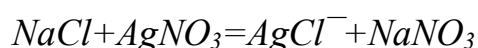
Для визначення середньої густини зразків був використаний метод гідростатичного зважування відповідно до ДСТУ Б EN 772-3:2013 Методи випробувань стінових каменів. Частина 3. Визначення в керамічних виробих середньої густини і пористості методом гідростатичного зважування.

Визначення міцності

Фізико-механічні властивості зразків цементно-піщаного розчину та бетону визначалися за методиками, що відповідають діючим національним стандартам: ДСТУ EN 196-1:2019 Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності (EN 196-1:2016, IDT); ДСТУ Б В.2.7-214:2009 Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками.

2.1.2 Дослідження проникнення (пенетрації) хлорид-іонів в структурі цементних композиційних матеріалів

Одним з найпопулярніших методів визначення глибини проникнення хлоридів є колориметричний метод. Він передбачає нанесення розчину з концентрацією 0,1 N $AgNO_3$ (нітрат срібла) на ділянку бетону. Цей метод заснований на утворенні білого осаду в результаті реакції іона срібла (Ag^+) і хлорид-іона (Cl^-).



У результаті реакції гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$, що є одним з продуктів гідратації цементу, в порах утворюються коричневі осади в результаті реакції гідроксид-іонів з іонами срібла, рис. 2.1. [86, 87].

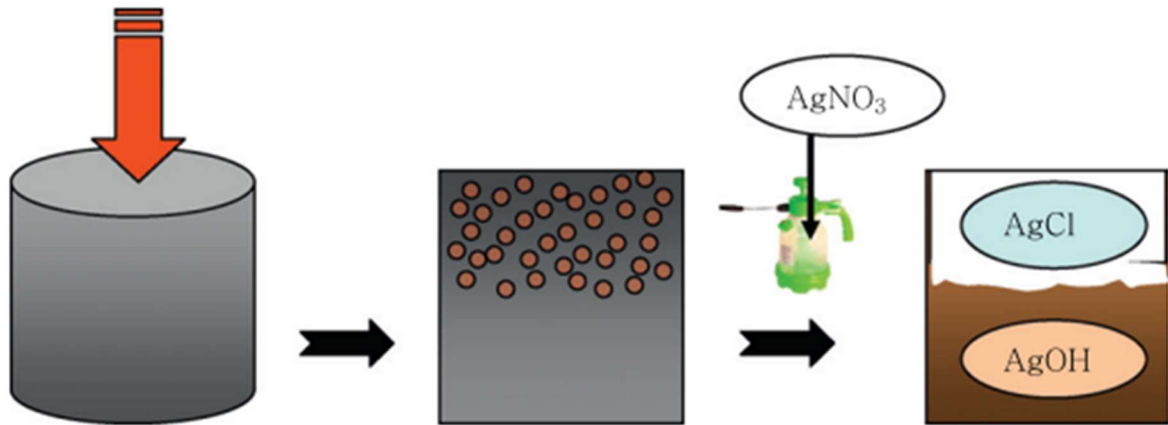
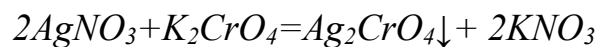


Рис. 2.1 Схема колориметричного методу [86]

Існують також колориметричні методи, засновані на обробці поверхні $AgNO_3$ у присутності індикаторів хромату калію K_2CrO_4 або флуоресцеїну.

У роботі [87] наведено короткий порівняльний аналіз цих методів:

- при використанні хромату калію метод базується на осадженні хлорид-іона нітратом срібла в присутності хромату калію K_2CrO_4 як індикатора. Після осадження хлориду срібла в точці еквівалентності утворюється хромат срібла, при цьому жовтий колір розчину переходить в оранжево-жовтий:



- при використанні флуоресцеїну він дисоціює в розчині з утворенням жовтувато-зеленого розчину.

Автори [87] дійшли висновку, що колориметричний метод, який використовує лише нітрат срібла, є найпростішим з усіх. Використання хромату калію та флуоресцеїну вимагає тривалішого часу реакції для досягнення кращого ефекту забарвлення. Тому в подальшій роботі використовується колориметричний метод шляхом обприскування водними розчинами $AgNO_3$.

Отже, для дослідження матеріалів, що зазнали впливу агресивного середовища, що містить хлориди, зразки розколюють, на відкол наносять водний розчин нітрату срібла. Глибина проникнення x_c хлоридів – це товщина шару розчину, на якому утворився легкий білий наліт.

Ризик корозії сталевий арматури визначається не тільки глибиною проникнення іонів хлориду, але й значенням рН рідкої фази. Крім того, згідно з дослідженнями, проведеними авторами [88], лужність бетону, концентрація та об'єм розпиленого розчину $AgNO_3$, а також об'єм порового розчину впливають на вимірювану концентрацію хлориду на межі зміни кольору. Тому під час випробувань також слід визначати глибину нейтралізації бетону. Для визначення глибини нейтралізації на відколені зразки наносять 0,1% спиртовий розчин фенолфталеїну. Глибину нейтралізації оцінюють візуально. Глибина нейтралізації x_n – це товщина незабарвленого в рожево-фіолетовий колір шару розчину, рис. 2.2.

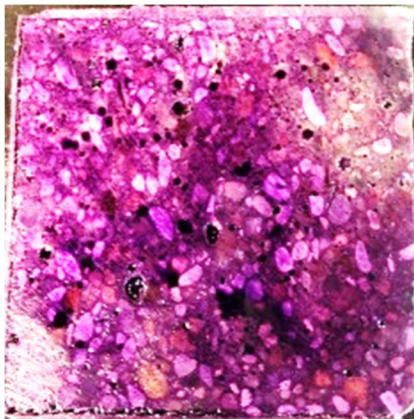


Рис. 2.2 Дослідження глибини нейтралізації цементно-піщаного розчину

2.1.3 Моделювання процесів проникнення (пенетрації) хлорид-іонів в структурі цементних композиційних матеріалів

Для дослідження впливу агресивних середовищ, що містять хлорид-іони та спільного впливу рідкого середовища і електричного поля було використано існуючі методи та розроблено оригінальні методики і установки.

Для дослідження впливу рідкого середовища зразки поміщались у поліетиленові ємності заповнені розчинами солей різної концентрації, рис. 2.3. Для забезпечення рівномірного доступу розчину до всіх боків досліджувані зразки в ємності вкладались на поліетиленові решітки.



Рис. 2.3 Дослідження глибини нейтралізації цементно-піщаного розчину

Дослідження впливу соляного туману на зразки цементно-піщаного розчину проводились в лабораторії кафедри будівельної фізики та будівельних матеріалів Західнопоморського технологічного університету в Щецині (Польща) з використанням камери соляного туману відповідно до EN ISO 9227:2017-06 «Випробування на корозію в штучній атмосфері – Випробування сольовим туманом», рис. 2.4.



Рис. 2.4 Камера соляного туману Ascott лабораторії кафедри будівельної фізики та будівельних матеріалів Західнопоморського технологічного університету в Щецині (Польща)

Камери соляного туману призначені для проведення випробувань за заданої температури відповідно до стандарту EN ISO 9227:2017-06 та аналогічних міжнародних стандартів. У камері можуть створюватися середовища нейтрального соляного туману (NSS), соляного кислотного туману (ASS) або міднооцтового соляного туману (CASS).

Дослідження спільного впливу рідкого середовища та електричного поля проводилось на спеціально розробленій лабораторній установці в науково-дослідній лабораторії корозії і захисту від корозії конструкцій і споруд залізниць кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту, рис. 2.5.



Рис. 2.5 Загальний вигляд лабораторної установки дослідження спільного впливу рідкого середовища та електричного поля на конструкційні матеріали

2.1.4 Фізико-хімічні методи досліджень

Калориметричні дослідження процесів гідратації в'язучих речовин проводились в лабораторії кафедри будівельної фізики та будівельних матеріалів Західнопоморського технологічного університету в Щецині (Польща) за допомогою ізотермічного диференціального мікрокалориметру. Калориметр

оснащений великою кількістю датчиків, що оточують зразок, температура якого залишається постійною протягом дослідження, що дозволяє фіксувати термодинамічні залежності зміни в часі швидкості тепловиділення $dQ/d\tau = f(\tau)$ (диференціальна залежність) і теплоти гідратації цементу $Q=f(\tau)$ (інтегральна залежність). Калориметр під'єднаний до персонального комп'ютера з встановленим програмним забезпеченням, яке фіксує теплові ефекти, що супроводжують гідратацію.

Дослідження *макро- і мікроструктури* досліджуваних матеріалів проводилось методами оптичної мікроскопії за допомогою стереоскопічного оптичного мікроскопу та електронної-мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопу Hitachi TM3000 з насадкою EDS-Bruker для визначення елементного складу

2.2 Матеріали

2.2.1 Характеристика в'язучих матеріалів

У роботі досліджувались зразки цементного каменю та цементно-піщаного розчину, для їх виготовлення використовувались цементи українського та польського виробництва.

Портландцемент СЕМ І 42.5 R [89] – бездобавочний портландцемент польського виробника CEMEX (CEMEX Polska), відповідає вимогам EN 197-1. Цемент призначений для виробництва бетонних елементів, сухих сумішей і готових бетонних сумішей, можливе використання з мінеральними добавками типу ІІ. Завдяки низькому вмісту лугів – нижче 0,8%, ці цементи ідеально підходять для застосування в будівництві доріг, мостів і комунікацій.

Портландцемент вапняковий СЕМ ІІ/А-LL 42.5 R-NA [90] – портландцемент польського виробника CEMEX (CEMEX Polska), відповідає вимогам EN 197-1, крім того, він відповідає вимогам стандарту PN-B 19707 як слаболужний цемент (NA). Склад цього цементу розроблено з використанням клінкеру та вапняку (6-

20%). Універсальний цемент з високою ранньою міцністю, високим ступенем подрібнення, що призначений для виробництва залізобетонних конструкцій і цементно-піщаних розчинів.

Портландцемент ПЦ II/A-B-500P-H [91] – український аналог СЕМ II/A-LL 42.5 R виробника ПрАТ «Івано-Франківськцемент», відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови». Цемент характеризується підвищеною стійкістю до хімічної корозії та меншим тепловиділенням під час монолітного бетонування. Завдяки вмісту специфічної пуцоланової добавки для цього цементу характерне мале (до 30 %) водовідділенням без застосування хімічних добавок.

Портландцемент композиційний з гранульованим доменним шлаком та вапняком від 6% до 20% ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H [92] – продукція українського виробника СЕМАРК (компанії CRH), що відноситься до класу швидкотверднучих портландцементів з мінеральними добавками, відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови». Портландцемент призначений для бетонів і конструкцій загальнобудівельного призначення та робіт у холодну пору року. Не рекомендується використовувати даний цемент за середньодобової температури понад +25°C.

Характеристики цементів на основі сертифікатів виробника наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Технічні характеристики цементів на основі даних виробника

Технічні параметри	Вимоги норм	Од.виміру	CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R-NA	ПЦ II/A-B-500 P-H	ПЦ II/A-K(Ш-B)-500 P-H
Питома поверхня за Блейном	-	см ² /г	4124	5300		3500
Водопотреба	-	%	26,8	28,3	28,8	
Початок тужавлення	≥ 60	хв.	184	160	150	
Кінець тужавлення	-	хв.	242	200	230	240
Зміна об'єму	≤ 10	мм	1	1	0	
Міцність на стиск						
- через 2 доби	≥ 20,0	МПа	30,1	26,7	31,0	20,0
- через 28 діб	≥ 42,5 ≤ 62,5		60,2	56,5	56,0	50,0
Вміст SO ₃ ²⁻	≤ 4,0	%	2,95	2,90		
Вміст Cl ⁻	≤ 0,1	%	0,089	0,070		
Нерозчинний залишок	≤ 0,1	%	0,79	-		
Втрати при прожарюванні	≤ 0,1	%	3,24	-		
Вміст лугу як Na ₂ O _{eq}	-	%	0,60	0,42		
Істина густина	-	г/см ³	3,11	3,09		

Примітка:

За даними власних лабораторних досліджень отримано деякі технічні показники.

Питома поверхня, см²/г: CEM I 42,5 R – 4014; CEM II/A-LL 42,5 R-NA – 4349

Істина густина г/см³: CEM I 42,5 R – 3,09; CEM II/A-LL 42,5 R-NA – 3,04

2.2.2 Характеристика мінеральних добавок до цементу, що використовуються в дослідженнях

У роботі використано карбонатні добавки з натуральних карбонатних порід різних генетичних типів.

Крейда – органогенна осадова гірська порода, що складається з мушель найпростіших організмів та морських планктонних водоростей. В роботі використано крейду двох родовищ.

Крейда з родовища, що розташоване в місті Свіноуйсьце (Польща), складає відклади маастрихтського ярусу верхньокрейдового відділу. На рис. 2.6 представлено структуру та хімічний склад зразків крейди даного родовища. Як видно на рис. 2.6 а крейда складається з частинок розміром, що не перевищує 10 мкм, більшою мірою крейда складається з частинок розміром 2-3 мкм. Було проведено дослідження гранулометричного складу крейди, результати представлено на рис. 2.7.

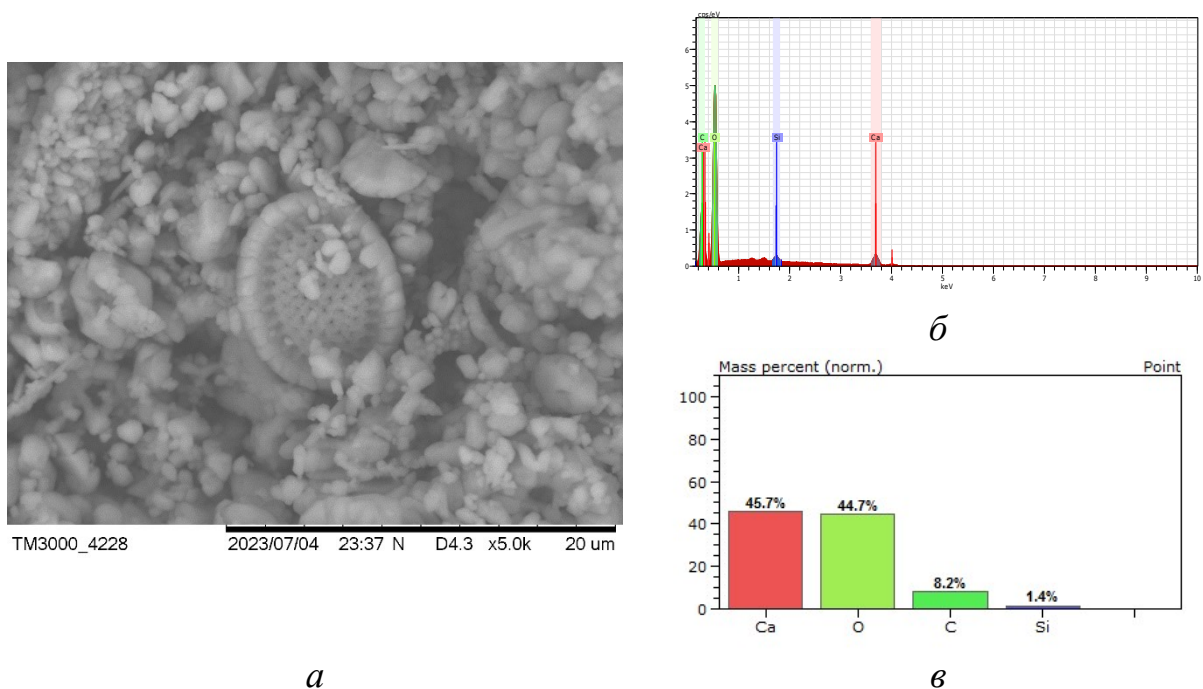
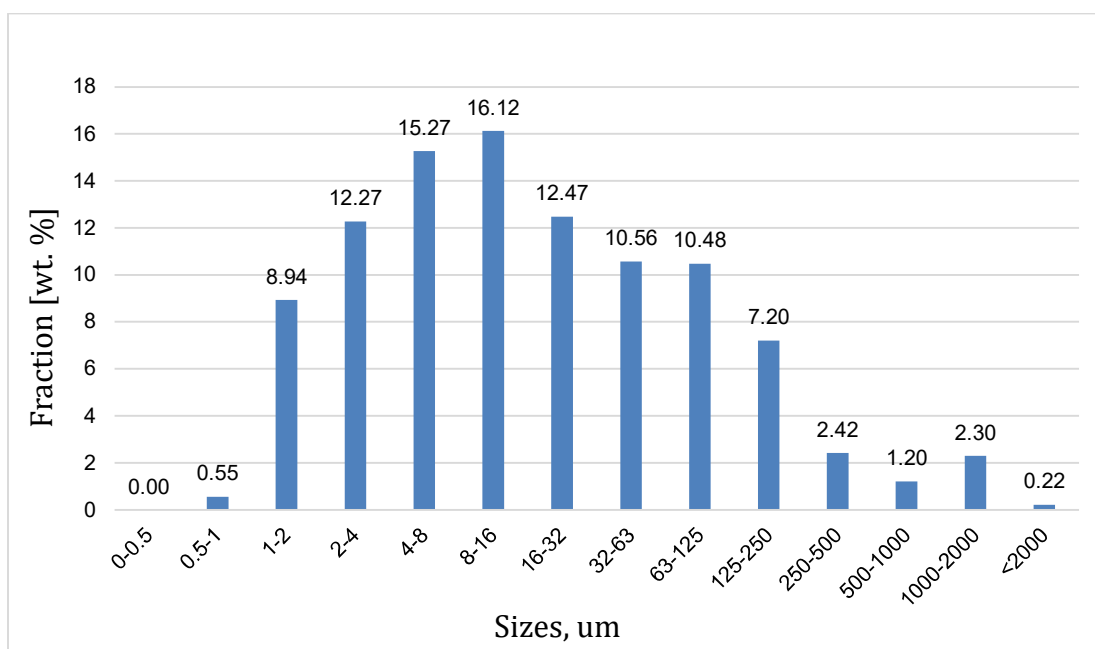
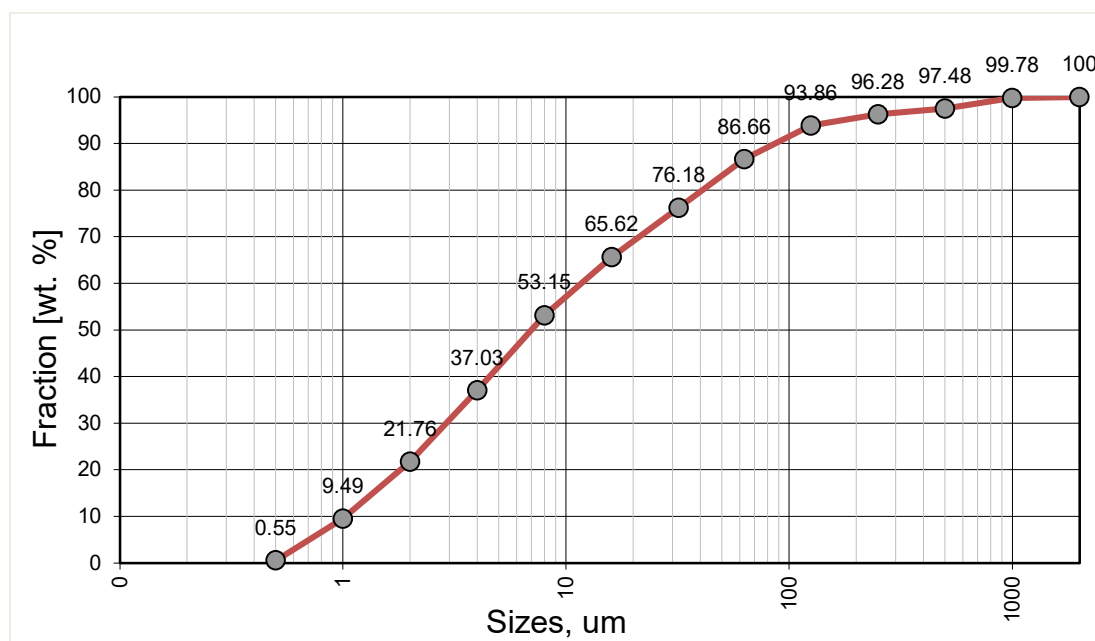


Рис. 2.6. Електронномікроскопічні дослідження структури та мікрзондовий аналіз елементного складу поверхні крейди (м. Свіноуйсьце)



a



b

Рис. 2.7. Гістограма (a) та логарифмічна крива (б) розподілу фракцій частинок крейди (м. Свіноуйсьце)

Крейда родовища Харківської області складає відклади турон-коньякського ярусів верхньої крейди. На рис. 2.8 представлено структуру та хімічний склад зразків крейди даного родовища.

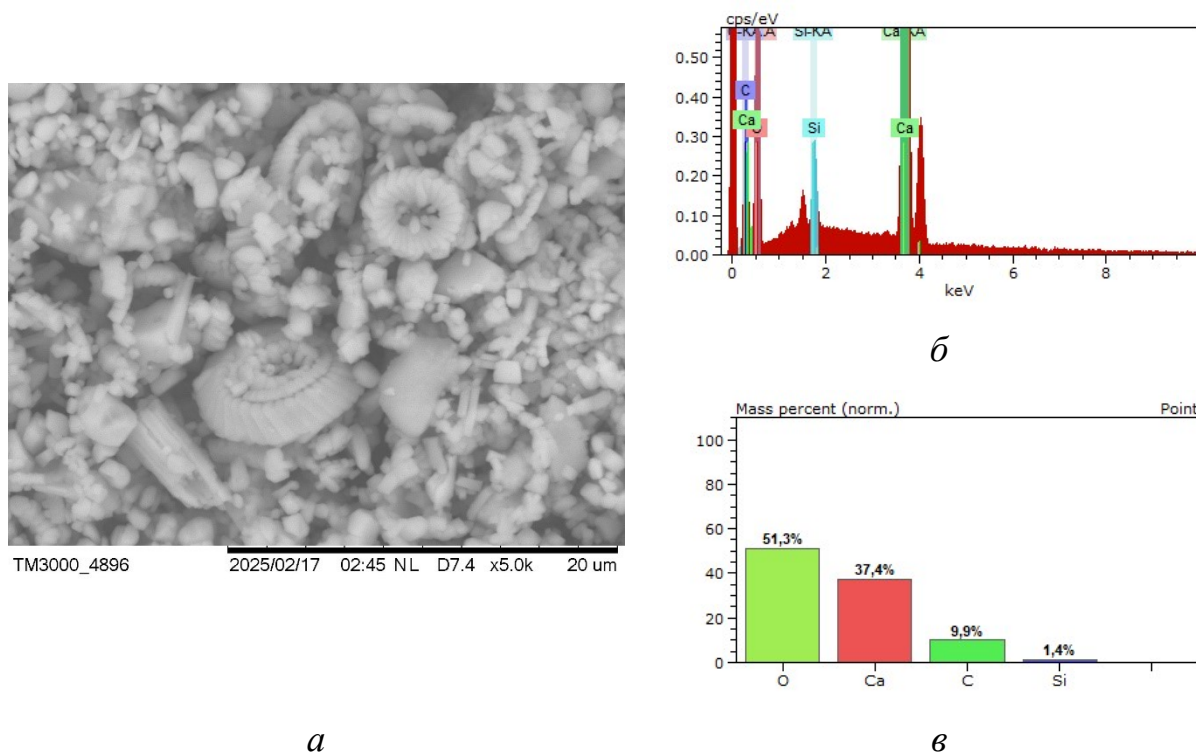
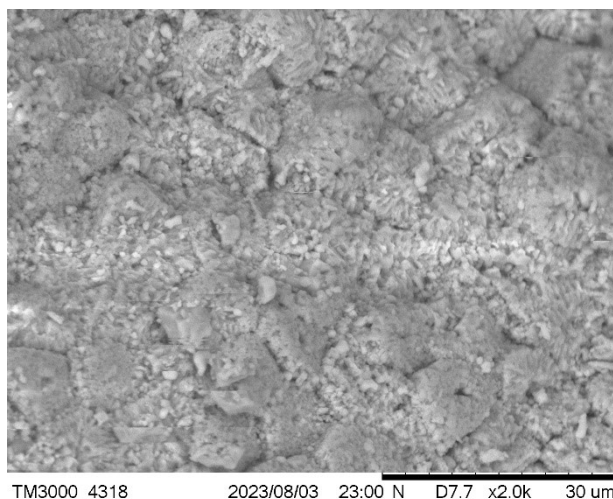


Рис. 2.8. Електронномікроскопічні дослідження структури та мікрозондовий аналіз елементного складу поверхні крейди (Харківська обл.)

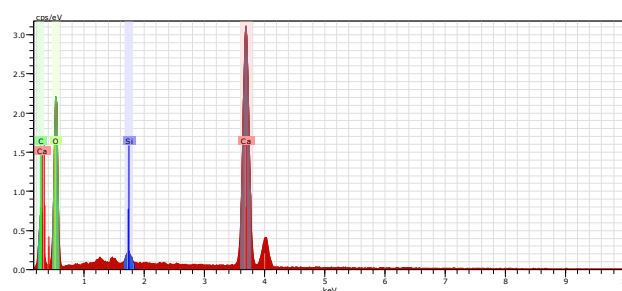
Як видно з отриманих результатів досліджень хімічний і фракційний склад досліджених зразків крейди двох родовищ подібні.

Вапняк – хемогенна осадова порода, що утворюється внаслідок осадження карбонату кальцію (кальциту) з морської води. У роботі використано літотамінієвий вапняк, отриманий з родовища шахти Drugnia Rządowa (Польща). Ця порода в основному складається з кристалів кальциту і тому має структуру більш щільно у порівнянні з крейдою, що видно на рис. 2.9.

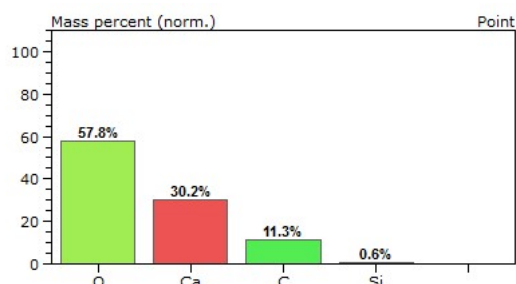
Припущено, що в зв'язку з тим, що натуральний вапняк містить крупні кристали кальциту використання його в якості мінеральної добавки не буде ефективне. Тому додатково вапняк був подрібнений за допомогою кульового млину, час подрібнення складав 3 хв., кількість обертів – 600. Структура та гранулометричний склад вапняку після подрібнення представлені на рис. 2.10 та 2.11. Як видно, після подрібнення властивості вапняку можна порівняти з властивостями крейди.



a



б



в

Рис. 2.9. Електронномікроскопічні дослідження структури та мікронзондовий аналіз елементного складу поверхні вапняку (шахта Drugnia Rządowa)

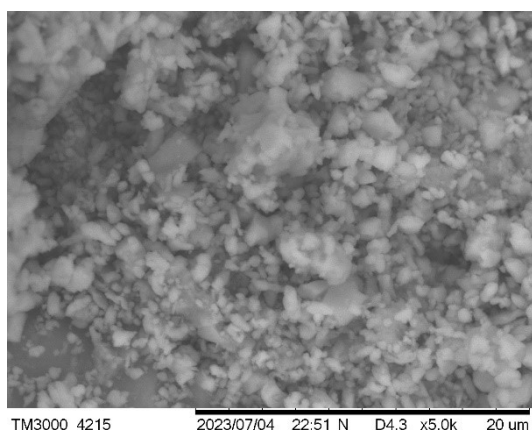
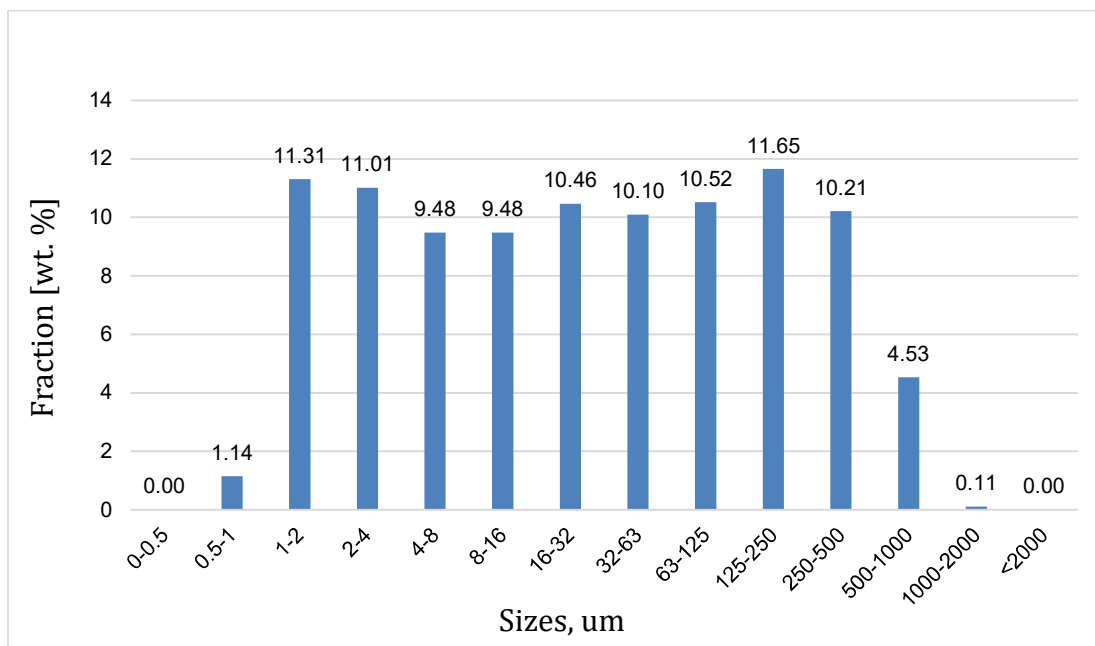


Рис. 2.10. Електронномікроскопічні дослідження структури подрібненого вапняку (шахта Drugnia Rządowa)

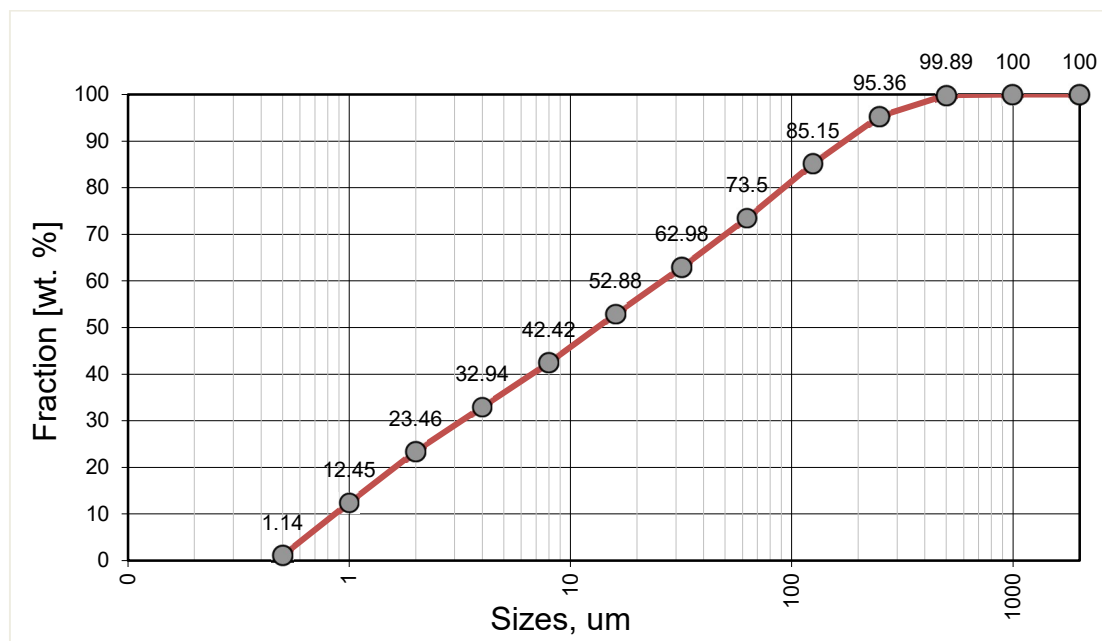
Було проведено лабораторні дослідження істинної густини та питомої поверхні за Блейном досліджуваних добавок:

істина густина крейди – 2,72 г/см³; питома поверхня за Блейном – 5125 см²/г;

істина густина вапняку – 2,69 г/см³; питома поверхня за Блейном – 4231 см²/г.



a



б

Рис. 2.11. Гістограма (а) та логарифмічна крива (б) розподілу фракцій частинок подрібненого вапняку (шахти Drugnia Rządowa)

При досить близьких параметрах гранулометричного складу різниця значень питомої поверхні пояснюється складною нерівною структурою поверхні частинок крейди, яка підвищує шорсткість.

2.2.3 Дрібний заповнювач

Для виготовлення зразків цементного розчину використовувався еталонний пісок, що відповідає EN 196-1 (ДСТУ EN 196-1:2007) для лабораторних випробувань міцності цементу, табл. 2.2.

Таблиця 2.2 Гранулометричний склад еталонного піску CEN

Розміри квадратних отворів, мм	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Повний залишок на ситі, %	0	7 $\pm$ 5	33 $\pm$ 5	67 $\pm$ 5	87 $\pm$ 5	99 $\pm$ 1

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДО ПРОНИКНЕННЯ ХЛОРИД-ІОНІВ

3.1 Термодинаміка процесів гідратації в присутності карбонатних добавок та процесів взаємодії мінералів цементного каменю з розчинами хлоридів

Як показано в роботах [11, 93, 94, 95 та ін.] карбонатні добавки впливають на формування кристалічних *AFm* та *Aft*-фаз, імовірними є реакції гідратації трьохкальцієвого алюмінату з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію [96, 97].

Можливість протікання таких реакцій визначається величиною вільної енергії Гіббса:

$$aA + bB = cC + dD, \quad (3.1)$$

де *A*, *B*, *C*, *D* – речовини, що беруть участь в реакції (іони), *a*, *b*, *c*, *d* – їх стехіометричні коефіцієнти, за [98] дорівнює:

$$\Delta G = c\Delta GC + d\Delta GD - (a\Delta GA + b\Delta GB), \quad (3.2)$$

де ΔGA , ΔGB , ΔGC , ΔGD – вільна енергія Гіббса утворення речовин (іонів) *A*, *B*, *C*, *D* з елементів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Вільна енергія Гіббса утворення із елементів мінералів в'язучих речовин та мінеральних добавок за даними [71, 94, 96].

Сполука		ΔG ,
Найменування	Формула	кДж/моль
1	2	3
Вапно	<i>CaO</i>	–144,4
Вода	<i>H₂O</i>	–237,2
Гіпс	<i>CaSO₄·2H₂O</i>	–1797,8
Глинозем	<i>Al₂O₃</i>	–378,2
Кальцит	<i>CaCO₃</i>	–1129,2
Карбонат натрію десятиводний	<i>Na₂CO₃·10H₂O</i>	–3644,09

Продовження таблиці 3.1

1	2	3
Кремнезем аморфний	SiO_2 (аморф.)	-848,9
Кремнезем (скло)	SiO_2	-202,83
Портландит (гашене вапно)	$Ca(OH)_2$	-897,0
Сульфат натрію	Na_2SO_4	-1005,4
Сульфат натрію десятиводний	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	-4329,7
Трьохкальцієвий алюмінат	C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)	-3382,3
Хлорид натрію	$NaCl$	-384,13
Катіон натрію	Na^+	-261,9
Катіон кальцію	Ca^{2+}	-552,7
Сульфат-іон	SO_4^{2-}	-741,99
Карбонат-іон	CO_3^{2-}	-527,6
Хлорид-іон	Cl^-	-131,29
Гідроносульфоалюмінат кальцію	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \cdot 6H_2O$	-7778,5
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
Гідромонокарбоалюмінат кальцію	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 5H_2O$	-7337,5
Гідрохлоралюмінат кальцію (сіль Фриделя)	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 4H_2O$	-6810,7
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
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
Гідросилікат кальцію (тоберморит)	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	-2361,45
Гідроалюмінат кальцію САН10	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$	-1103,7
Гідроалюмінат кальцію СЗАН6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	-1198,4
Вуглекислий газ	CO_2	-394,37

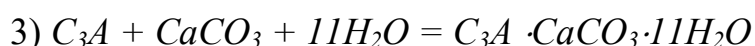
Вільна енергія Гіббса ΔG можливих реакцій в системі мінерали в'язучих речовин – мінеральні добавки, складає:



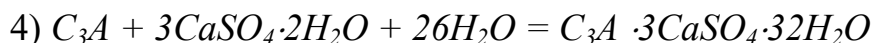
$$\Delta G = -7778,5 - (-3382,3) - (-1797,8) - 10 \times (-237,2) = -226,4 \text{ кДж/моль};$$



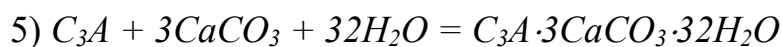
$$\Delta G = -7336 - (-3382,3) - 0,5 \times (-1129,2) - 12 \times (-237,2) = -542,7 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G = -7337,5 - (-3382,3) - (-1129,2) - 11 \times (-237,2) = -216,8 \text{ кДж/моль};$$



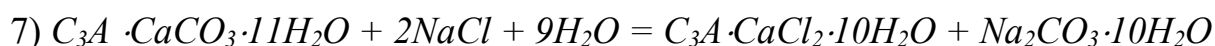
$$\Delta G = -15205,9 - (-3382,3) - 3 \times (-1798,7) - 26 \times (-237,2) = -260,3 \text{ кДж/моль};$$



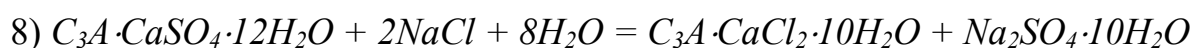
$$\Delta G = -14567,7 - (-3382,3) - 3 \times (-1129,2) - 32 \times (-237,2) = -206,44 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G = -6810,7 + 2 \cdot (-261,9) + 2 \cdot (-157,35) - (-3382,3) - 2 \cdot (-384,13) - (-897) - 10 \cdot (-237,2) = -229,64 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G = -6810,7 + (-3644,09) - (-7337,5) - 2 \cdot (-384,13) - 9 \cdot (-237,2) = -214,23 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G = -6810,7 + (-4329,7) - (-7778,5) - 2 \cdot (-384,13) - 8 \cdot (-237,2) = -696,04 \text{ кДж/моль};$$

Всі вищенаведені реакції гідратації трьохкальцієвого алюмінату C_3A в присутності карбонатних мінеральних добавок мають від'ємну величину вільної енергії Гіббса ΔG , отже є можливими і термодинамічно незворотними. Перевага реакцій утворенням кристалогідратів гідросульфо-, гідрокарбо-, гідрохлоралюмінатів кальцію для однакових умов може бути орієнтовно оцінена за величиною ΔG реакцій – зі зменшенням абсолютної величини ΔG перевага зменшується.

В цементній системі, в якій залишається негідратований C_3A , при контакті з розчином хлориду натрію можлива реакція з утворенням AFm -фази, проте одним із продуктів можуть бути луки, можливість протікання реакцій визначатиметься концентрацією іонів лужних металів та величиною pH (чим нижче концентрація Na^+ і pH , тим більш імовірна реакція).

Згідно з даними [71, 70] при впливі агресивних середовищ, що містять хлориди, іон хлору частково зв'язується зі звичайним портландцементним

розчином і змінює його мінералогію. Іони хлору, що надходять у систему, витісняють сульфат з моноссульфоалюмінату. В таких системах утворюється сіль Кузеля при нижчих концентраціях хлориду і сіль Фріделя при більш високих концентраціях [69].

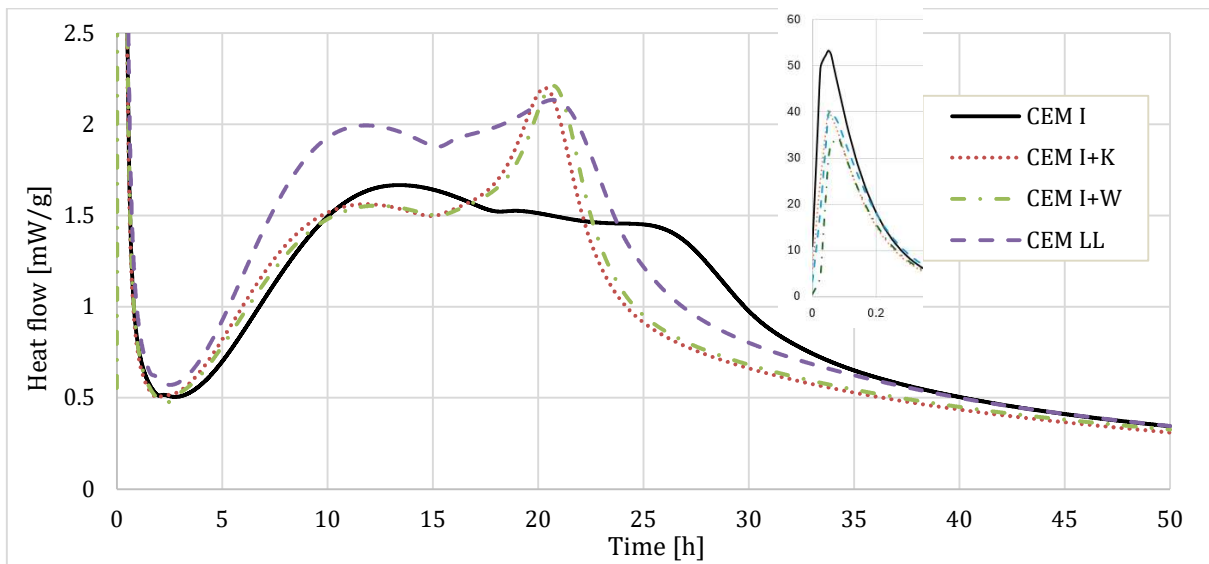
Сульфат-іони, які вивільняються з моноссульфоалюмінату, утворюють еtringіт [71], або гіпс. Додаткове утворення гіпсу та еtringіту призводить до значного збільшення молярного об'єму твердих речовин. Такі фазові перетворення суттєво впливають на структуру цементного каменю та бетону. Збільшення об'єму твердих речовин призводить у певний момент до ущільнення структури та уповільнення дифузії агресивної рідкої середовища вглиб. Також зв'язування хлоридів зменшує їх концентрацію у рідкій фазі зменшуючи небезпеку корозії металевої арматури.

Здатність до зв'язування хлоридів спостерігається не тільки у кристалогідратів. У роботі [99] розглядається можливість зв'язування хлоридів гідросилікатами кальцію, а також залежність кількості так званого хемосорбованого хлориду від співвідношення C/S і питомої площі поверхні.

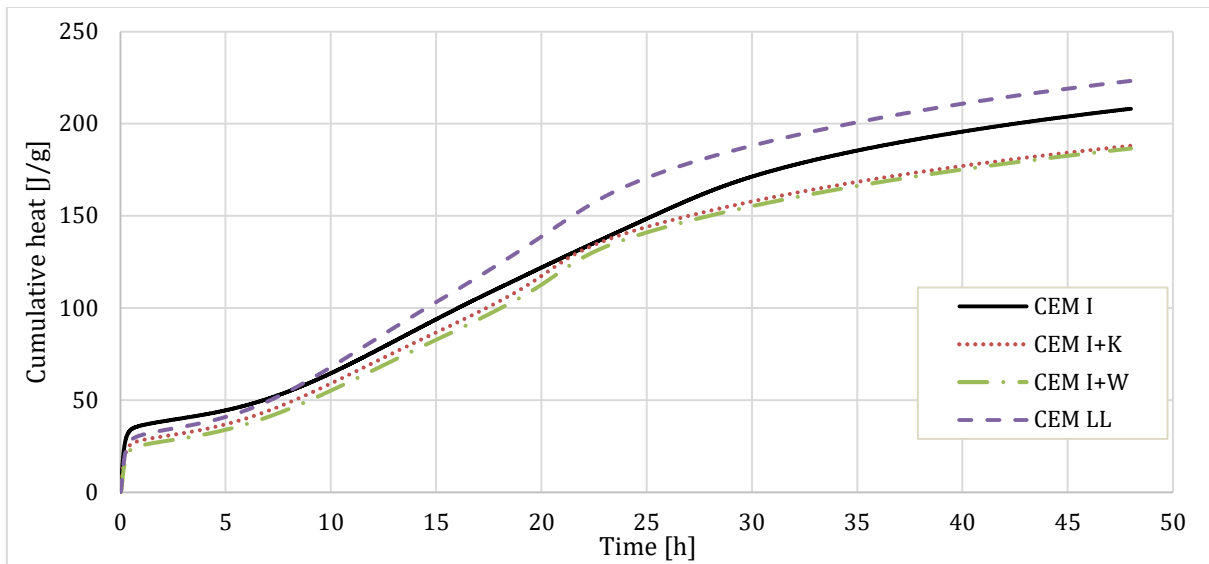
Для дослідження впливу карбонатних добавок на властивості цементного каменю та цементно-піщаного розчину було виготовлено зразки з натуральними карбонатними добавками різних генетичних типів.

3.2 Калориметричні дослідження процесів гідратації цементних матеріалів у присутності карбонатних добавок

Для дослідження процесів гідратації портландцементу в присутності карбонатних добавок були проведені калориметричні дослідження, рис. 3.1.



a



б

Рис. 3.1 Термокінетичні залежності зміни в часі швидкості тепловиділення і теплоти гідратації цементних матеріалів: *a* – диференціальна залежність $dQ/d\tau = f(\tau)$; *б* – інтегральна залежність $Q=f(\tau)$. CEM I – портландцемент CEM I 42.5 R без добавок; CEM I+K – портландцемент CEM I 42.5 R з добавкою крейди; CEM I+W – портландцемент CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку; CEM LL – портландцемент вапняковий CEM II/A-LL 42.5 R-NA

Для термокінетичних залежностей $dQ/d\tau = f(\tau)$ і $Q=f(\tau)$ характерна наявність принаймні 5 стадій [100], рис. 3.1:

1 – початковий період (до 15 хв.) для якого характерний значний екзоефект, що утворюється в результаті змочування, адсорбції, гідратації поверхневого шару цементних часток, на рис. 3.1 а – фрагмент зменшеного масштабу. ;

2 – індукційний період (до 2 годин) з низьким тепловиділенням та малою швидкістю реакцій;

3 – період інтенсифікації гідратації, що супроводжується різким підвищенням швидкості тепловиділення, у цей період фіксуються кінець схоплювання, починається набирання міцності;

4 – період сповільнення гідратації зі зниженням тепловиділення в результаті дифузійного контролю;

5 – період монотонного затухання гідратації з низьким значенням тепловиділення.

Наявність карбонатних добавок знижує інтенсивність першого екзотермічного піку, що видно з рис. 3.1. Перший екзоефект пов'язаний з інтенсивним поверхневим розчиненням цементних зерен, карбонатні частинки розчиняються повільніше, що й спричиняє сповільнення тепловиділення.

У третьому періоді наявні два чітко виражених екзоефекта, для в'язучих, що містять в складі карбонати характерно зміщення першого ефекту в цьому періоді на більш ранні строки – 11 годин для цементів з карбонатними добавками, 13 годин для цементу без добавки. Другий екзоефект у даному періоді з'являється після 21 години гідратації в'язучих з карбонатами, та після 26 годин гідратації портландцементу без добавок. Виникнення цих екзоефектів пов'язано з утворенням складних гідратів типу еtringіту (карбонатного еtringіту) і підвищенням вмістом CSH-фази. Це може свідчити про те, що процес гідратації пришвидшується у присутності карбонатів.

3.3 Електронно-мікроскопічні дослідження впливу карбонатних добавок на структуроутворення цементного каменю

На рис. 3.2 представлені результати електронно-мікроскопічних досліджень структури цементного каменю з портландцементу СЕМ І 42.5 R без добавок та з добавкою крейди і меленого вапняку, а також портландцементу вапнякового СЕМ ІІ/А-LL 42.5 R-NA. Як видно на знімках, для портландцементу без добавок характерна більш крупнокристалічна структура.

Згідно з даними [101] у природних умовах на поверхні частинок крейди утворюється своєрідна оболонка з шару аморфного кремнезему. Це ствердження підтверджено від'ємним значенням електрокінетичного ζ -потенціалу крейди у водних дисперсіях [102]. У процесі гідратації суміші портландцементу з добавкою крейди відбувається утворення гідрокарбоалюмінатів кальцію з карбонатної частини крейди та алюмінатної фази клінкеру. У свою чергу, з оболонки крейди, що складається з аморфного кремнезему, в процесі гідратації утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію [97, 102], рис. 3.3.

Більш детальне вивчення електронно-мікроскопічних знімків цементного каменю, рис. 3.4 а, б, та порівняння зі знімками добавки крейди, рис. 3.4 в, г, дозволило виявити особливості процесів структуроутворення портландцементу з добавкою крейди.

Як видно з рис. 3.4, таким чином у цементному камені формуються елементи структури, що відповідають за формою формі органогенних елементів крейди (кокколітів), але складаються у внутрішній частині з голчастих кристалів гідрокарбоалюмінатів кальцію, а ззовні мають оболонку з гідросилікатів кальцію. Цей процес формування структури цементного каменю в присутності добавки крейди подібний до процесів формування скам'янілостей – збережених решток живих організмів внаслідок заміщення тканин організму мінералами. Формування кристалів в такій структурі відбувається від периферії до центру.

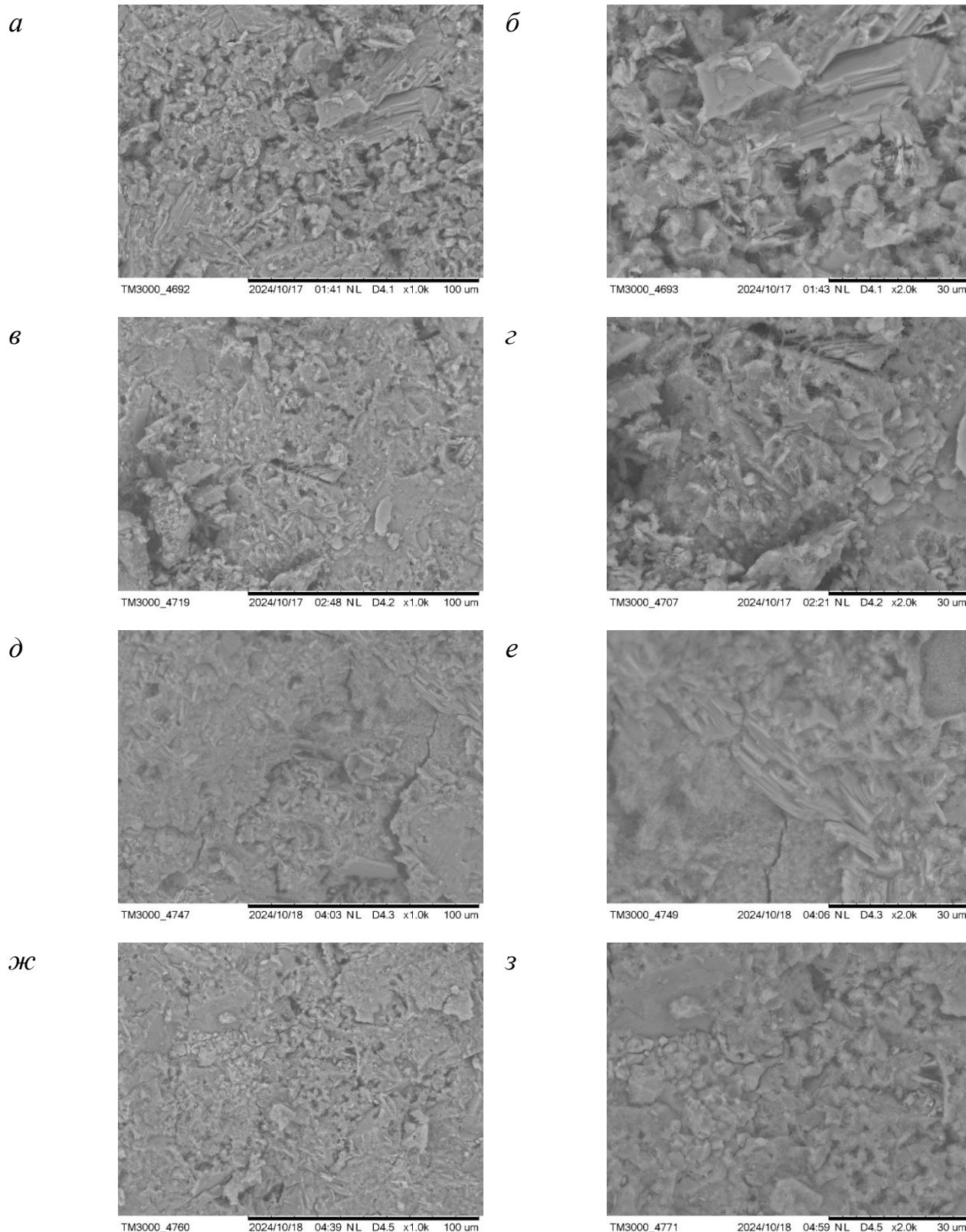


Рис. 3.2. Електронно-мікроскопічні знімки відколів цементного каменю з портландцементу СЕМ І 42.5 R без добавок (а, б); портландцементу СЕМ І 42.5 R з добавкою крейди (в, г); портландцементу СЕМ І 42.5 R з добавкою меленого вапняку (д, е); портландцементу вапнякового СЕМ ІІ/А-LL 42.5 R-NA (ж, з): а, в, д, ж – $\times 1000$; б, г, е, з – $\times 2000$

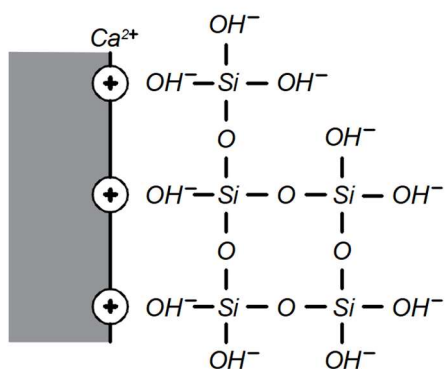


Рис. 3.3. Схема адсорбції кремнезему (кремнегелю) на поверхні карбонатних зерен крейди з їх перезарядженням [12]

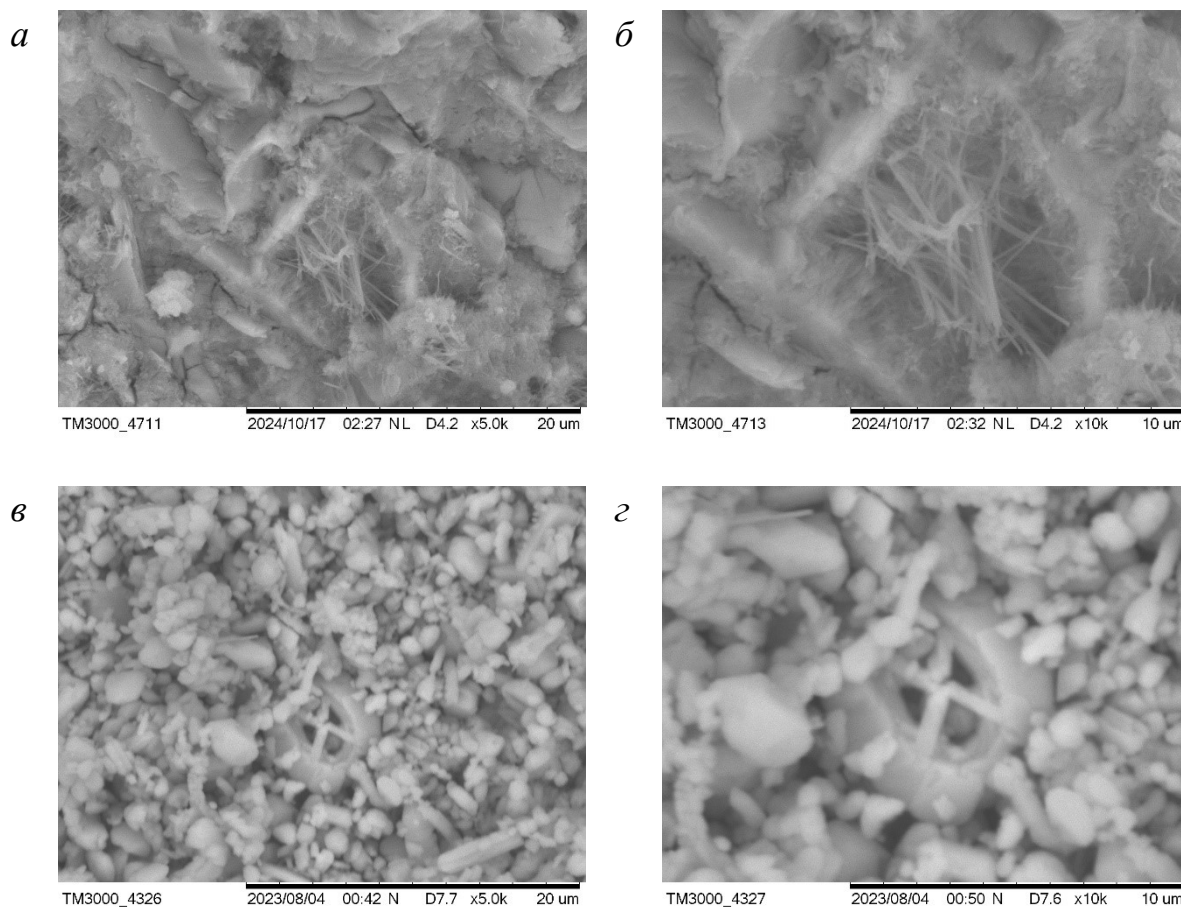


Рис. 3.4. Електронно-мікроскопічні знімки: *а, б* – відколів цементного каменю з портландцементу СЕМ І 42.5 R з добавкою крейди; *в, г* – поверхні добавки крейди (м. Свіноуйсьце); *а, в* – $\times 5000$; *б, г* – $\times 10000$

На рис. 3.5 наведено електронно-мікроскопічні знімки цементного каменю з добавкою вапняку та портландцементу вапнякового. У цементному камені з добавкою вапняку також відбувається формування голчастих кристалів гідрокарбоалюмінатів кальцію, але, на відміну від цементного каменю з

добавкою крейди, ці кристали формують зіркоподібні агрегати із зародком кристалів у центрі.

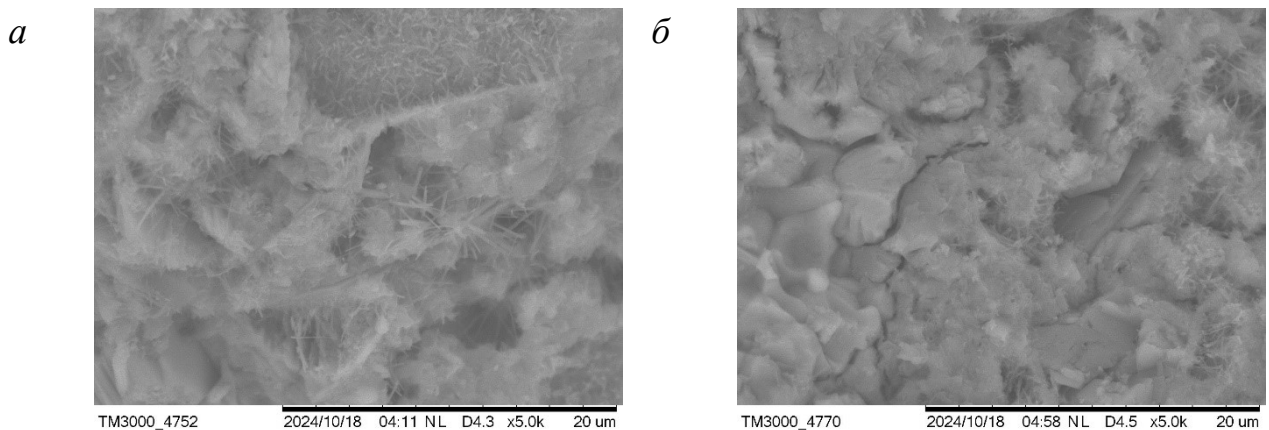


Рис. 3.5. Електронно-мікроскопічні знімки відколів цементного каменю з портландцементу CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (а) та портландцементу вапнякового CEM II/A-LL 42.5 R-NA (б), $\times 5000$

3.4 Механізм зниження проникності для хлорид-іонів бетонів і розчинів на основі портландцементу

Бетони та розчини на основі портландцементу є полідисперсними системами, дисперсною фазою в таких системах є частинки заповнювача, в'язучого і продуктів гідратації, а дисперсійним середовищем є поровий електроліт.

Будучи невід'ємною властивістю поверхні твердих тіл, поверхневий заряд q (Кл/м²) та потенціал ϕ (В) визначають електроповерхневі та інші властивості таких систем [9]. Найбільш наочно цей взаємозв'язок проявляється на прикладі електрокапілярних явищ. Ці явища визначають багато процесів на межах розділу тверде тіло – рідина-електроліт, у т.ч. у цементно-водних системах та бетонах.

Електрокапілярними називають капілярні явища в електричному полі на межі розділу фаз, тобто в області подвійного електричного шару (ПЕШ). Наявність електричної компоненти змінює вільну поверхневу енергію G , що

чисельно дорівнює поверхневому натягу σ , це є істотним фактором при дослідженні процесу адсорбції.

За рахунок наявності потенціаловизначальних іонів твердої поверхні на границі з електролітом виникає стрибок потенціалу $\Delta\varphi$. Взаємне відштовхування однойменних зарядів потенціаловизначальних іонів зменшує зв'язувальні сили в поверхневому шарі і, отже, значення σ .

Продукти гідратації, які мають позитивний поверхневий заряд, здатні адсорбувати негативно заряджені іони рідкої фази цементного каменю. При переході з рідкої фази негативних зарядів (катодна поляризація) позитивний заряд поверхні знижується, що супроводжується збільшенням σ аж до повної компенсації, коли σ досягає максимуму. З подальшим зростанням E позитивна поверхня набуває негативного заряду, що знову знижує σ , рис. 3.6.

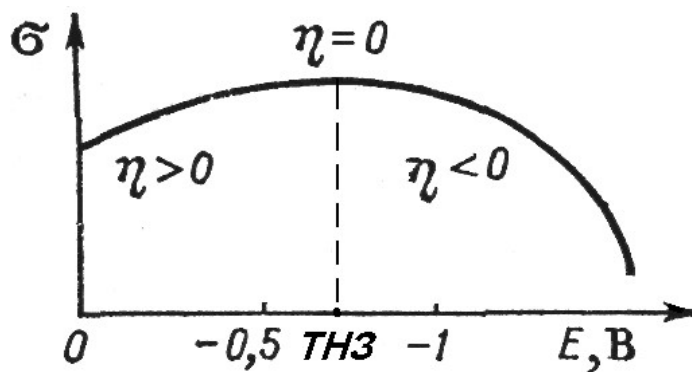


Рис. 3.6. Електрокапілярна крива [9]

Відповідно, із залежності рис. 3.7 можна обчислити щільність поверхневого заряду η_0 (Кл/м²) для будь-якої точки електрокапілярної кривої $\sigma - E$ по куту нахилу дотичної:

$$\eta_0 = -d\sigma/dE, \quad (3.1)$$

З рис. 3.7 видно, що для висхідної (лівої) гілки електрокапілярної кривої $\eta_0 > 0$, для низхідної $\eta_0 < 0$, у точці максимуму $\eta_0 = 0$. Ця точка має назву точки нульового заряду (ТНЗ). Форма кривої та положення ТНЗ можуть змінюватися

внаслідок специфічної адсорбції іонів на границі тверда поверхня – розчин електроліту.

Полярна рідина, зокрема вода, є активним компонентом ПЕШ і робить вагомий внесок у рушійні сили поверхневих явищ. Цей внесок зумовлений взаємодією потенціаловизначальних іонів і протиіонів з молекулами рідини в ПЕШ. Іон-дипольна взаємодія іона з односторонньо розташованими молекулами рідини, енергія якого дорівнює половині енергії гідратації іона ($1/2u_{\Gamma}^I$), притягує до себе рідину, що залишилася, яка в свою чергу тисне на поверхню. Питома енергія, що відповідає цьому тиску, що припадає на одиницю площі поверхні S , дорівнює:

$$u_s^I = \frac{\frac{1}{2}u_{\Gamma}^I}{S}, \quad (3.2)$$

У роботі [9] цей тиск названий електроповерхневим тиском P^{EP} . Питома енергія, що відповідає цьому тиску і припадає на одиницю площі поверхні, дорівнює

$$u_s^{EP} = \frac{\frac{1}{2}u_{\Gamma}^I \cdot q_s}{ze}, \quad (3.3)$$

де $\frac{q_s}{ze}$ – густина поверхневого заряду (в одиницях заряду) на одиницю площі.

Якщо будь-яка частка (іон, дисперсна частка) знаходиться в рівноважному стані з рідкою фазою, електроповерхневий тиск P^{EP} з усіх боків цієї частки однаковий. Якщо рівновага порушується, і з одного боку сольватний шар виявляється товстішим, ніж з іншого боку частинки (несиметричне розташування шару), виникає градієнт електроповерхневого тиску (сила), що прагне повернути шар у рівноважний симетричний стан по відношенню до частки. Величина цього градієнта визначається ексцентриситетом граничного шару та величиною щільності поверхневого заряду, або електроповерхневого потенціалу на міжфазній границі. Ексцентриситет (зсув) граничного шару може виникнути за рахунок градієнта концентрації іонів, механічних зусиль, взаємного руху рідкої фази по відношенню до твердої. Ці явища покладено в

основу розрахунку коефіцієнту дифузії іонів рідкої фази цементного каменю [104].

Як відмічене вище, присутність карбонатних добавок у цементних матеріалах збільшує кількість кристалогідратів у продуктах гідратації. Згідно з даними [12] більшість кристалогідратів мають анізометричну форму, що підтверджено даними електронно-мікроскопічного аналізу. За методиками [9, 12, 105, 106] було розраховано електроповерхневі властивості компонентів цементного каменю, які мають анізометричну форму кристалів та позитивний електроповерхневий заряд – продуктів гідратації та продуктів взаємодії з агресивним середовищем, що містить хлориди, табл. 3.2.

Таблиця 3.2 Електроповерхневі властивості компонентів цементного каменю, що мають позитивний поверхневий потенціал

Продукт гідратації		Характеристики подовжньої грані			Характеристики торцевої грані		
		Стехіомет ричний склад	ψ^0 , В	ψ^p , В	Стехіомет ричний склад	ψ^0 , В	ψ^p , В
Гіпс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca_2O_2	1,39	0,98	CaO_4	-0,31	-0,72
Еtringіт	$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	$Ca_3Al(OH)_6 \times$ $\times 12H_2O$	1,17	0,46		-0,85	-1,56
Гідрокарбо- алюмінат кальцію	$C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$	$Ca_3Al(OH)_6 \times$ $\times 12H_2O]$	1,17	0,46		+0,50	-0,21
Гідрокхлор- алюмінат кальцію	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	$Ca_3Al(OH)_6 \times$ $\times 12H_2O]$	1,17	0,46		+0,35	-0,36

Розрахунок електроповерхневих властивостей кристалічних продуктів гідратації цементу з карбонатними добавками, що наведений в [9, 12], свідчить,

про те, що поздовжні грані кристалів мають позитивний поверхневий заряд. Проникнення в структуру таких цементних матеріалів хлорид-іонів спричиняє формування вздовж цих граней ПЕШ, що створює умови для виникнення електрокапілярного тиску. Таким чином електрокапілярні явища, які викликані позитивним електроповерхневим потенціалом кристалогідратів у цементному камені перешкоджають проникненню хлорид-іонів вглиб бетонів та розчинів на основі портландцементу.

3.5 Формування структури бетону зі зниженою проникністю та підвищеною корозійною стійкістю

Як вже було відмічене, довговічність бетонних та залізобетонних виробів залежить від проникності бетону для агресивних речовин. При чому їх перенос відбувається переважно в розчиненому (іонному) вигляді через обводнені пори, що визначають водопоглинання бетону [110, 128].

Захисні властивості бетону по відношенню до арматури обумовлені насиченням рідкої фази бетону гідроксидом кальцію та підтримкою pH розчину нижче 11,8 [15]. При контакті з повітрям бетон втрачає $Ca(OH)_2$ внаслідок карбонізації, яка відбувається під впливом вуглекислого газу, що міститься в атмосферному повітрі.

Динаміка цього процесу описана рівнянням [111]:

$$x_{CO_2} = \sqrt{2D * c_{CO_2} \tau / m_0}, \quad (3.4)$$

що виражає залежність глибини нейтралізації X , см, від тривалості τ , с, при концентрації вуглекислого газу c (відн.од.). Ефективний коефіцієнт дифузії D^* , cm^2/s , характеризує проникність нейтралізованого шару бетону, реакційна здатність m_0 - об'єм газу, що поглинається одиницею об'єму бетону, залежить від мінерального складу, витрати та ступеня гідратації цементу, а також від структури пор цементного каменю.

Для щільних бетонів з низьким В/Ц та високими витратами цементу реакційна здатність буде визначатися доступною до проникнення CO_2 пористістю бетону, пов'язаною з водопоглинанням W_m та вираженою через неї [128].

Реакція карбонізації відбувається через розчинення як $Ca(OH)_2$, так і CO_2 розчиненням у воді, утворення H_2CO_3 і її дисоціацією з утворенням іонів H^+ та CO_3^{2-} . Карбонізація є результатом зустрічі іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} з утворенням $CaCO_3$ по мірі надходження CO_3^{2-} у порову вологу бетону від його поверхні. Поблизу поверхні при цьому знижується концентрація Ca^{2+} . Зниженню концентрації Ca^{2+} перешкоджає дифузійний перенос указаних іонів з об'єму бетону до його поверхні. При зниженні в об'ємі концентрації Ca^{2+} відбувається подальше розчинення $Ca(OH)_2$. При цьому найбільш інтенсивне розчинення відбувається поблизу зони реакції (фронту карбанізації), тому що там концентрація Ca^{2+} найнижча. Так відбувається до тих пір, доки поблизу поверхні бетону існують умови для росту кристалів $CaCO_3$. По мірі кальматації порового простору кристалами $CaCO_3$. Фронт карбонізації переміщується вглиб бетону.

Виходячи з викладеного, величину m_0 можна визначити як об'єм CO_2 $V_{уг}$, що необхідний для утворення такої кількості $CaCO_3$ m_k , яке заповнить весь об'єм доступних для води пір V_p в одиниці об'єму бетону $V_6 = 1 \text{ м}^3$ ($V_p:V_6=P_6$).

Об'єм пір важких бетонів, ущільнених інтенсивними способами (центрифугування, пресування) визначається об'ємом пір цементного каменю. Відповідно, можна виразити m_0 через В/Ц та ступінь гідратації цементу СГ. Для досить великого строку тверднення (СГ =const) m_0 залежить тільки від В/Ц. Для бетонів з достатньо низьким та постійне за величиною значенням В/Ц тривалість карбонізації захисного шару бетону залізобетонних виробів залежить від W_m та від X . Газова корозія бетону практично зупиняється, а відбувається тільки в разі достатнього заповнення водою порового простору бетону, тому роль дифузії молекул CO_2 в таких умовах значно знижується, а процес карбонізації визначається дифузією Ca^{2+} в поровому електроліті з глибини бетону до його поверхні та CO_3^{2-} від поверхні до відступаючого від нього фронту карбонізації

[128]. Це дозволяє в розрахунках для оцінки величин ефективних коефіцієнтів дифузії використовувати коефіцієнт дифузії іону Ca^{2+} , величина якого орієнтовно дорівнює $1,5 \times 10^{-5}$ см²/с [113]. Це в свою чергу дозволяє здійснити розрахунок кінетичних характеристик карбонізації на основі фізичних констант.

Бетон є капілярна пористим тілом тому ефективний коефіцієнт дифузії CO_3^{2-} або Ca^{2+} в ньому буде набагато нижчий, ніж в електроліті. Ефективний коефіцієнт дифузії D молекул (іонів) в капілярно-пористому сухому (водонасиченому) тілі можна виразити через їх коефіцієнт дифузії в газовому (в одному) середовищі. Зв'язок між ефективним D^* та молекулярним D коефіцієнтом дифузії може бути виражений залежністю

$$D^* = Da_1a_2a_3. \quad (3.5)$$

Відмінність D^* від D обумовлена звивистістю капілярів, якими рухається дифузійний потік (параметр a_1), впливом стінок капілярів (a_2) та зменшенням перерізу дифузії за рахунок зменшення перерізу дифузійного потоку твердою фазою системи (a_3). Отже,

$$D^* = D \frac{\Pi_c}{\Sigma} a_2. \quad (3.6)$$

a_1 може бути виражений через коефіцієнт звивистості капілярів

$$a_1 = \frac{1}{\Sigma}, \sum \frac{l_c}{l}, \quad (3.7)$$

де l_c – середня довжина наскрізних капілярів у конструкції; l – довжина конструкції.

$$a_3 = \Pi_c, \quad (3.8)$$

де Π_c – наскрізна пористість бетону.

Вираз (3.6) для D^* у бетоні прийме вигляд:

$$D_{\bar{o}}^* = D_{\bar{o}} \frac{\Pi_c}{\Sigma} a_2. \quad (3.9)$$

Ефективний коефіцієнт дифузії газу в бетоні –

$$D_2^* = D_2 \frac{\Pi_c - \Pi_{cw}}{\Sigma} a_2, \quad (3.10)$$

де Π_{cw} – наскрізна пористість бетону, що заповнена вологою при даній відносній вологості повітря; a_2 і a'_2 – параметри, що враховують вплив стінок твердої фази при переносі агресивних іонів у поровій рідині та при дифузії газу у вільних від води порах бетону.

Якщо прийняти приблизно, що коефіцієнти a_1 та a_2 рівні, то:

$$D_1^* \approx D_6 \frac{\Pi_c}{\Sigma} a_2. \quad (3.32)$$

З урахуванням залежності електропровідності капілярно-пористого тіла від його «наскрізної пористості» [112] отримаємо для повного заповнення рідиною порового простору бетону

$$D_6^* = D_6 R_o / R_w, \quad (3.33)$$

а для неповного –

$$D_2^* = D_2 R_o / R_n - R_o / R_w, \quad (3.34)$$

де R_n – електричний опір водонасиченого бетону; R_o – опір рідкої фази бетону; R_w – опір бетону при даній відносній вологості середовища.

Руйнування бетону при поперемінному насиченні розчином солей і висушуванні визначається інтенсивністю заповнення порового простору бетону кристалами солей, що випадають з розчину в міру поступового підвищення його концентрації при висушуванні [114].

На рис. 3.7 представлена експериментальна залежність ефективного коефіцієнта дифузії $CaCl_2$ від вологості довкілля [113]. Відповідно до цієї залежності із зменшенням вологості середовища на поверхні частинок продуктів гідратації цементу, зокрема гідросилікатного гелю, зменшується товщина плівки води (ПЕШ частинок). Зі зменшенням товщини ПЕШ на поверхні частинок, протиіони (іони кальцію) сильніше зв'язуються полем поверхневого заряду частинок, що і призводить до зниження коефіцієнта дифузії $CaCl_2$ в рідкій фазі цементного каменю. Навпаки, ефективний коефіцієнт дифузії HCl у повітряних порах цементного каменю, збільшується при зменшенні вологості через

збільшення радіусу незаповнених рідкою фазою пор та капілярів. Отже, при зменшенні В/Ц дифузійна проникність продуктів корозії всередину цементного каменю та зсередини зменшується.

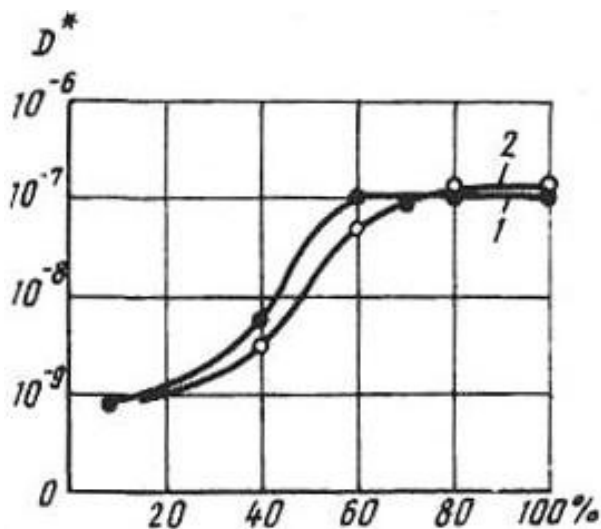


Рис.3.7. Залежність ефективного коефіцієнта дифузії $CaCl_2$ у цементному камені D^* , м²/с від відносної вологості повітря при В/Ц: 1 – 0,3; 2 – 0,5 [113]

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

1. За результатами термодинамічних розрахунків підтверджено, що реакції взаємодії C_3A з карбонатними мінеральними добавками з утворенням AFm та AFt -фаз, є можливими і термодинамічно незворотними. Зі зменшенням абсолютної величини вільної енергії Гіббса ΔG перевага реакцій з утворенням кристалогідратів гідросульфо-, гідрокарбо-, гідрохлоралюмінатів кальцію для однакових умов зменшується.

2. Аналіз термокінетичних залежностей зміни в часі швидкості тепловиділення і теплоти гідратації цементних матеріалів з карбонатними добавками дозволив виділити принаймні п'яти стадій гідратації. Наявність карбонатних добавок впливає на характер тепловиділення першої стадії – зниження інтенсивності першого екзотермічного піку пов'язано зі сповільненням тепловиділення за рахунок різної інтенсивності поверхневого розчинення

цементних зерен та карбонатних частинок. Зміщення першого та другого екзоефектів третьої стадії гідратації в'язучих, що містять в складі карбонати, на більш ранні строки може свідчити про те, що процес гідратації пришвидшується у присутності карбонатів.

3. За результатами аналізу даних електронно-мікроскопічних досліджень встановлено особливості процесів структуроутворення цементного каменю в присутності карбонатних добавок різного генезису. У цементному камені з добавкою органогенної карбонатної добавки – крейди, формуються елементи структури, що складаються у внутрішній частині з голчастих кристалів гідрокарбоалюмінатів кальцію, а ззовні мають оболонку з гідросилікатів кальцію. Формування кристалів в такій структурі відбувається від периферії до центру. У цементному камені з добавкою хемогенного вапняку також відбувається формування голчастих кристалів гідрокарбоалюмінатів кальцію, але ці кристали формують зіркоподібні агрегати із зародком кристалів у центрі.

4. Теоретично обґрунтовано, що формування в структурі цементного каменю додаткових кристалогідратів з позитивним електроповерхневим потенціалом створює умови для виникнення електрокапілярного тиску, що перешкоджає проникненню хлорид-іонів вглиб бетонів та розчинів на основі портландцементу.

РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНИЖЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ДЛЯ ХЛОРИД-ІОНІВ БЕТОНІВ І РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

4.1 Дослідження впливу карбонатних добавок на фізико-механічні властивості бетонів і розчинів на основі портландцементу

Використання мінеральних добавок у бетонах та розчинах доцільне у випадку, коли вони не тільки покращують фізико-механічні властивості, але і дозволяють знизити вміст клінкерної частини цементу. За даними досліджень [102, 115] при заміні не більш ніж 15% портландцементу карбонатними добавками фізико-механічні властивості бетонів не знижуються.

У роботі досліджувались властивості бетонів, розчинів та цементного каменю на основі портландцементу з карбонатною добавкою в кількості 10% від загальної маси в'язучої речовини. Дослідження було виконано у лабораторії кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту.

Для дослідження впливу карбонатних добавок на процеси структуроутворення та проникність цементних композитів для хлорид-іонів були виготовлені зразки цементно-піщаного розчину з використанням композитних цементів. Склад розчинів був прийнятий стандартний, у відповідності до ДСТУ EN 196-1:2019, табл. 4.1.

Таблиця 4.1 Вміст компонентів досліджуваних цементно-піщаних розчинів на 1 дм³

Компоненти	В'язуче / назва складу			
	CEM I 42,5R	CEM I 42,5R +К (крейда)	CEM I 42,5R +В (вапняк)	CEM 42,5 II/A-LL
Цемент, г	586	498	498	586
Пісок, г	1760	1760	1760	1760
Добавка, г	-	88	88	-
В/Ц	0,4	0,4	0,4	0,4

Консистенція свіжого розчину контролювалась з допомогою струшувального столика у відповідності до методики ДСТУ Б В.2.7-124-2004. Карбонатні добавки не вплинули на консистенцію розчину – для складів з добавками діаметр розпливу розчину відповідав значенням консистенції контрольного складу, рис. 4.1.



Рис. 4.1 Визначення консистенції свіжого розчину за допомогою струшувального столика згідно ДСТУ Б В.2.7-124-2004

З цементно-піщаного розчину були сформовані зразки-балочки 40×40×160 мм. Зразки витримувались в нормальних умовах відповідно до ДСТУ EN 196-1:2019.

4.1.1 Вплив карбонатних добавок на міцність цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу

Вплив карбонатних добавок на міцність оцінювалась за даними випробувань зразків-балочок $40 \times 40 \times 160$ мм у віці 28 діб, відповідно до ДСТУ EN 196-1:2019. Дані досліджень у вигляді діаграм наведено на рис. 4.2 та 4.3.

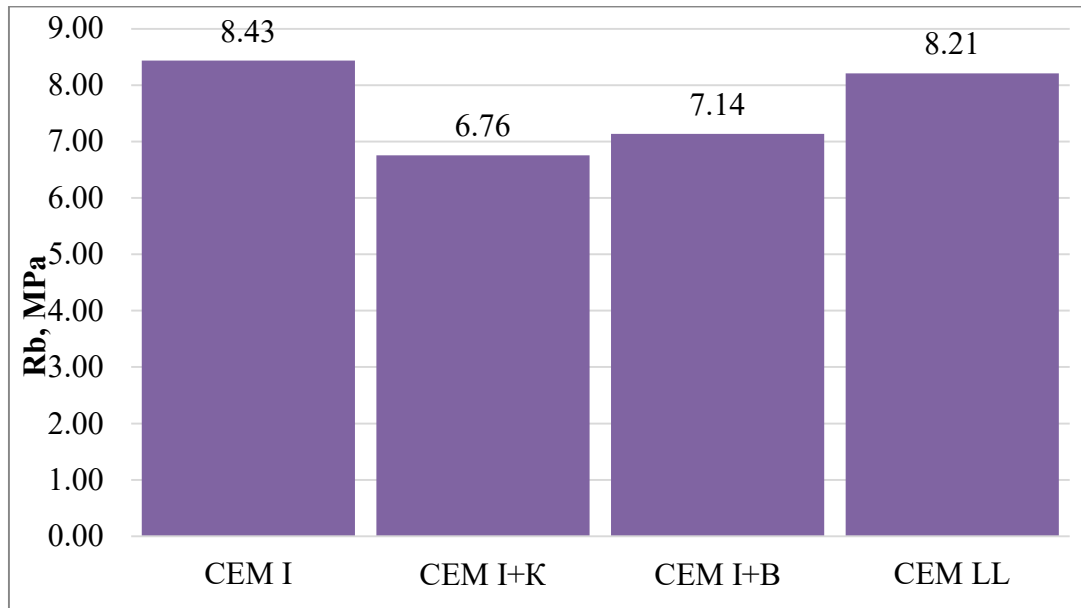


Рис. 4.2 Міцність на згин зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

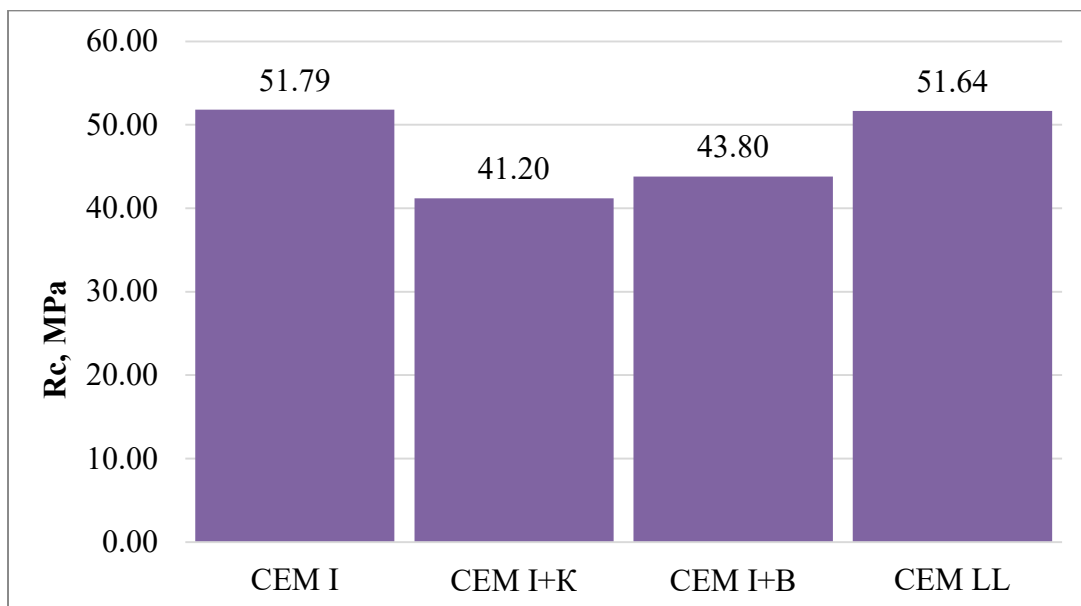


Рис. 4.3 Міцність на стиск зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

За результатами дослідження встановлено, що при заміні 10% цементу карбонатними добавками різних генетичних типів міцність цементно-піщаного розчину знижується майже на 20%. Це може свідчити про те, що при додаванні тонкодисперсних карбонатних добавок збільшується об'єм кристалогідратів, що мають позитивний поверхневий потенціал. Дослідженнями [9, 12] підтверджено, що міцність композиційних матеріалів на основі мінеральних вяжучих залежить від балансу пітимих поверхонь з позитивним і негативним зарядом, рис. 4.4. Відповідно збільшення питомої поверхні кристалогідратів в цементному камені призводить до порушення цього балансу і зменшення міцності матеріалу.

Зменшення проникності цементних матеріалів для хлорид-іонів може бути досягнуто як раз збільшенням питомої поверхні кристалогідратів. Подальші дослідження були спрямовані на підбір компромісного варіанту складу цементних матеріалів виходячи із глибини penetрації хлорид-іонів.

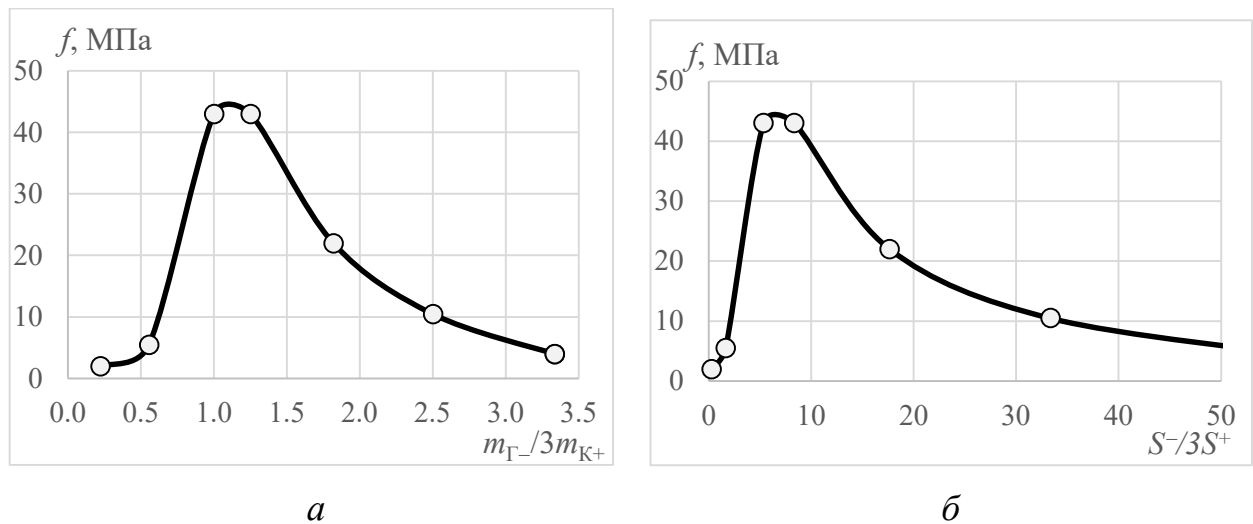


Рис. 4.4. Залежність міцності на стиск f кальційсилікатних в'язучих речовин:
 а – від масового співвідношення продуктів гідратації з негативним (гелевих) і позитивним (кристалічних) поверхневим зарядом $m_{Г-}/m_{К+}$;
 б – від співвідношення активних площ поверхонь з негативним і позитивним зарядом $S^{-}/3S^{+}$ [12]

4.1.2 Вплив карбонатних добавок на середню густину цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу

Визначення середньої густини зразків цементно-піщаного розчину проводилось методом гідростатичного зважування згідно ДСТУ Б А.1.1-53-94 «Система стандартизації та нормування в будівництві. Методи визначення пористості». Згідно з результатами досліджень, рис. 4.5, карбонатні добавки незначно знизили середню щільність матеріалу. Опосередковано це може свідчити про те, що й пористість зразків є однаковою. Отже проникність матеріалу для хлорид-іонів може змінитися або за рахунок перерозподілу пор за розміром, або за рахунок взаємодії розчинених речовин агресивного середовища з зарядженою поверхнею твердої фази.

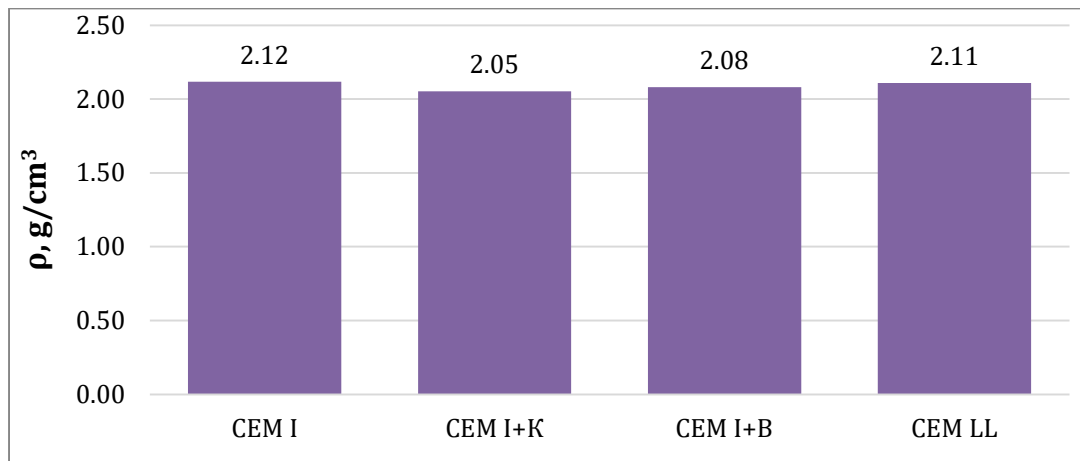


Рис. 4.5 Середня густина зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

4.2 Дослідження впливу карбонатних добавок на стійкість бетонів і розчинів на основі портландцементу до проникнення хлорид-іонів з різних середовищ

Стандарти та правила часто визначають обмеження допустимого вмісту хлоридів у бетоні. Прикладом є європейський стандарт EN 206-1 Specification for Concret, Part 1: Specification, performance, production and conformity, який обмежує вміст хлориду до 0,2-0,4% хлориду за вагою для залізобетону та 0,1-0,2% для попередньо напруженого бетону. Ці обмеження є лише практичними орієнтирами для виробництва свіжого бетону і значно нижчі за реальний стан справ.

Порогове значення вмісту хлориду в захисному шарі може розглядатися в двох визначення. З наукової точки зору, це вміст хлориду, необхідний для депасивації сталі, тоді як з практичної точки зору це стосується вмісту хлориду, пов'язаного з видимим або прийнятним погіршенням залізобетонної конструкції. Наукове визначення враховує лише стадію ініціації, тоді як друге також включає стадію поширення, що призводить до того, що кожне визначення вказує на різні

порогові значення хлориду. Це чітко показано на рис. 4.6, який поєднує модель корозії Туутті з припущеною кривою, що представляє концентрацію хлориду на сталевій арматурі як функцію часу [116, 117].

На графіку, рис. 4.6 показано, що практичне визначення призводить до вищих значень, хоча визначення, згідно з яким порогове значення хлориду є вмістом хлориду, необхідним для депасивації, є більш точним, оскільки воно виражає значення хлориду, безпосередньо пов'язане з депасивацією. Друге визначення призводить до більшої дисперсії значень [116].

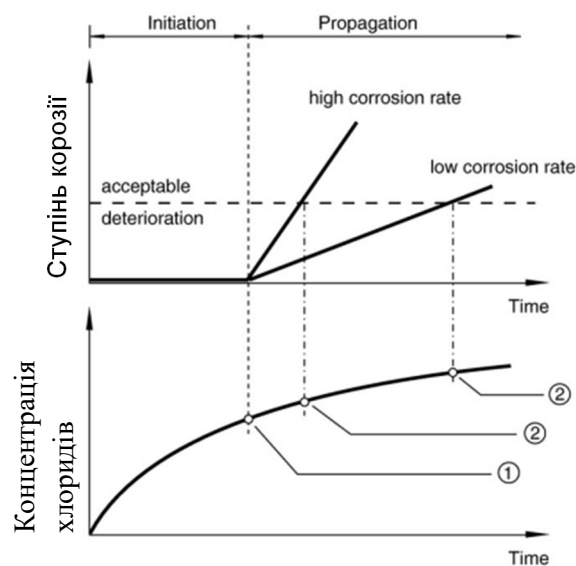


Рисунок 4.6 Визначення порогу 1 на основі моделі Туутті [116]:

1 – Порогове значення згідно з науковим визначенням

2 – Порогове значення згідно з практичним визначенням

Поріг концентрації хлоридів для розвитку активного значення залежить від багатьох факторів. До них відносяться пропорції даної суміші, тип використовуваного цементу, вміст C_3A у цементі, співвідношення води до цементу, відносна вологість, стан поверхні сталі, джерело проникнення хлориду та електрохімічний потенціал сталі [117].

Критичний вміст хлоридів найчастіше виражається як загальний вміст хлоридів по відношенню до маси цементу. Це пояснюється тим, що вимірювання загального хлориду є відносно простим. Оскільки кількісно визначити вміст

в'яжучого в затверділому бетоні може бути важко, граничний вміст хлориду виражається як загальний вміст хлориду по відношенню до маси бетону. Припускаючи повне видалення зв'язаних хлоридів із порового розчину та відсутність ризику утворення корозії, ініційованого ними, слід розглядати лише вільні хлориди. Тоді порогові значення хлориду виражаються за допомогою вмісту вільного хлориду або у відсотках від маси цементу чи бетону, або як концентрація в розчині пор. Інша часто використовувана форма для вираження меж пов'язана з активністю іонів хлориду з pH порового розчину. Критичне значення представлено у вигляді співвідношення Cl^- / OH^- . Було також встановлено, що порогове співвідношення Cl^- / OH^- зростає з вищим pH .

Було проведено ряд випробувань [116] для визначення порогових значень концентрації хлоридів за допомогою гладких і ребристих стрижнів. Для хлоридів у воді замішування порогові значення хлоридів були визначені в діапазоні 1,24-3,08% від маси цементу для загальних хлоридів і 0,39-1,16% від маси цементу для вільних хлоридів. Тоді як для співвідношення Cl^- / OH^- це значення виражається в діапазоні 1,17-3,98.

Враховуючи порогові значення концентрації вільного хлориду в поровому середовищі захисного шару, в роботі [119] було розраховано концентрацію нітрату срібла для дослідження глибини фронту пенетрації хлоридів порогової концентрації.

Після 7 діб твердіння зразки цементно-піщаного розчину були переміщені у середовища:

- 1 серія – в камеру соляного туману – парів розчину хлориду натрію концентрації 2 моль/л;
- 2 серія – в ємності з розчином хлориду натрію концентрації 2 моль/л;
- 3 серія (контрольна) – в ємності з дистильованою водою.

Зразки витримувались у відповідних середовищах 21 добу, після чого було визначено їх міцність на вигин – рис. 4.7, міцність на стиск – 4.8, і глибину пенетрації хлорид-іонів – рис. 4.9 і 4.10.

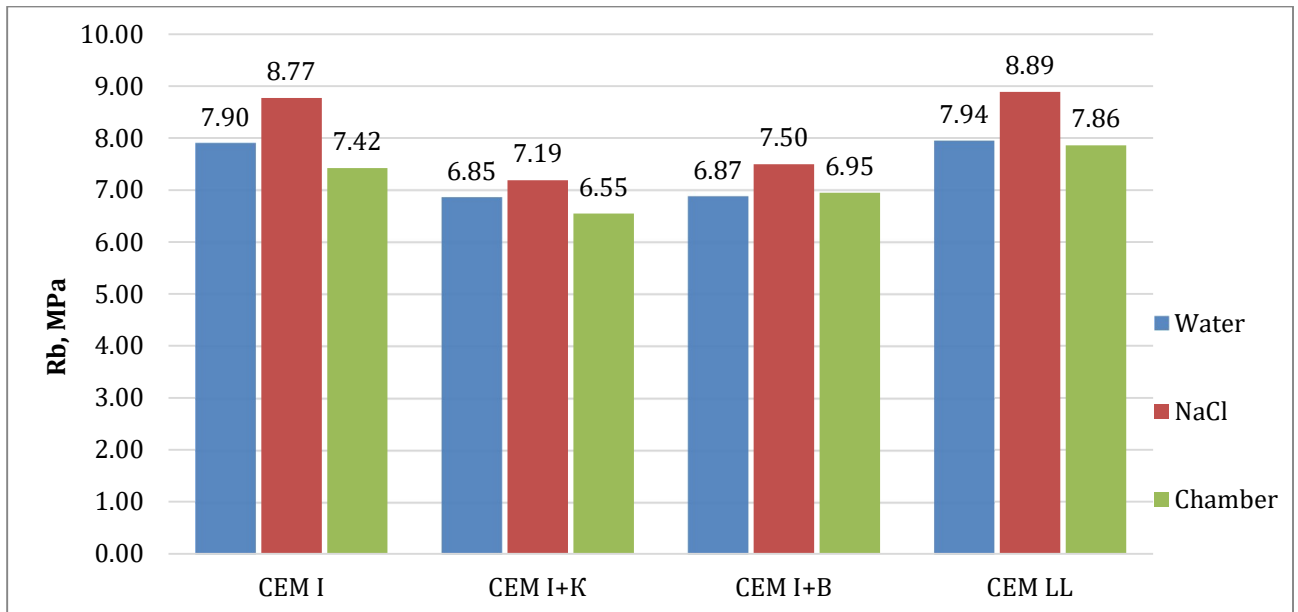


Рис. 4.7 Міцність на вигин зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

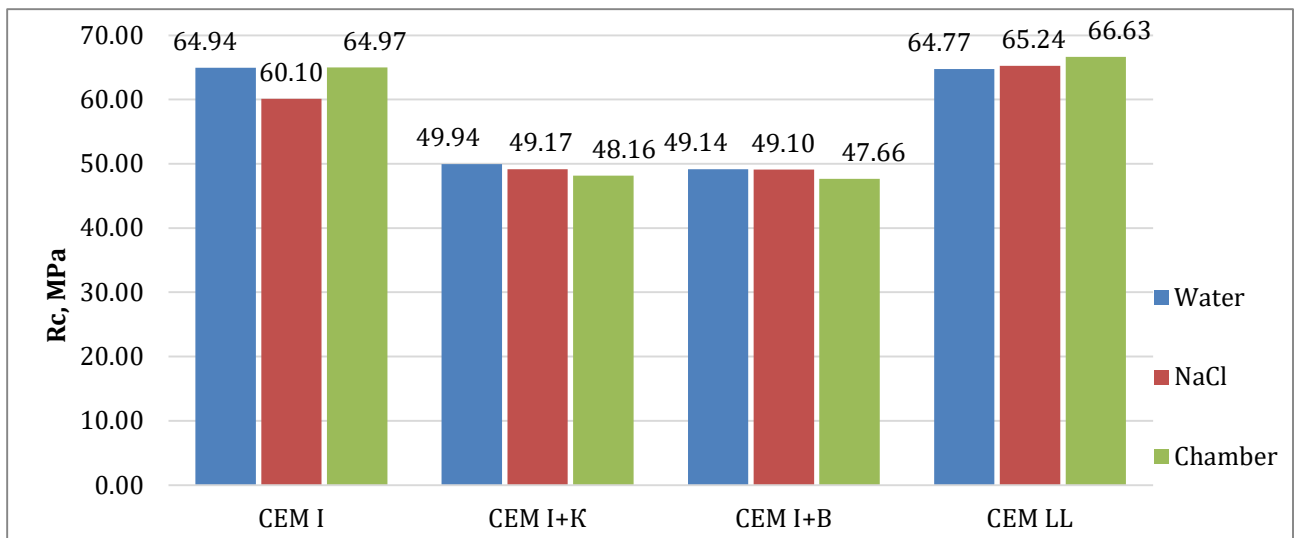


Рис. 4.8 Міцність на стиск зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

Як видно з результатів досліджень міцності, вплив розчину хлоридів на зразки протягом 21 доби викликає зростання міцності на вигин зразків цементно-піщаного розчину з усіма видами досліджуваного в'язучого. Це пояснюється утворенням додаткових кристалічних продуктів гідратації, які мають витягнуту в одному напрямку анізотричну форму.



Рис. 4.9 Дослідження глибини penetрації хлорид-іонів у зразок цементно-піщаного розчину

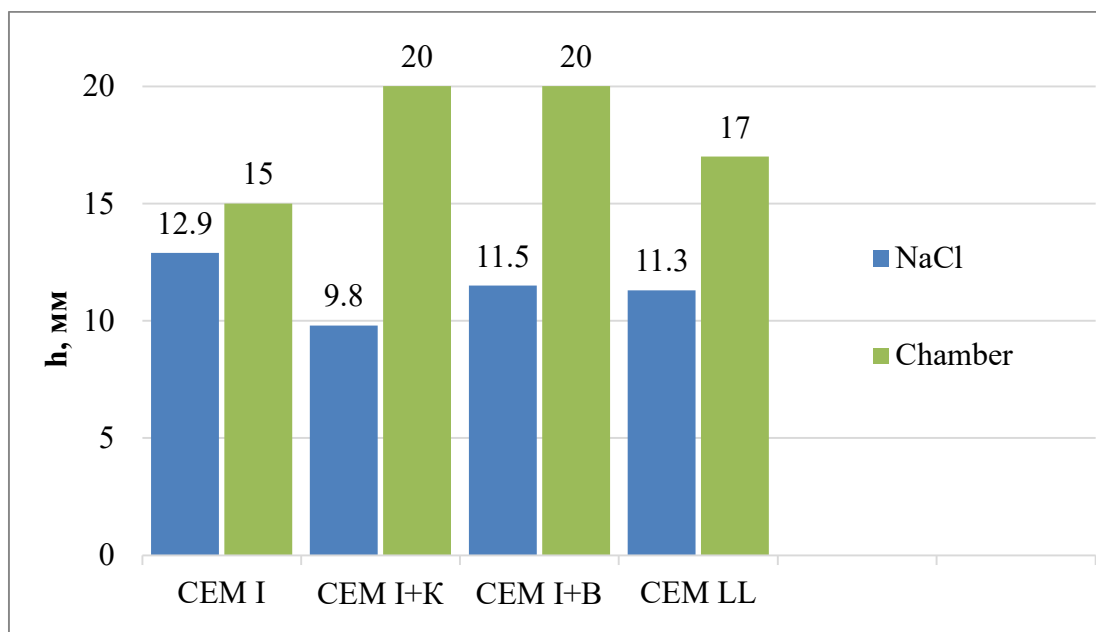


Рис. 4.10 Глибина penetрації хлорид-іонів у зразки цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом CEM I 42.5 R без добавок (CEM I); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою крейди (CEM I+K); портландцементом CEM I 42.5 R з добавкою меленого вапняку (CEM I+B); портландцементом вапняковим CEM II/A-LL 42.5 R-NA (CEM LL)

Карбонатні добавки позитивно вплинули на зменшення глибини penetрації хлоридів з рідкого середовища [107, 109, 108]. Проте, для зразків, що

знаходились в умовах періодичного впливу соляного туману тенденція не зберігається.

Негативний вплив карбонатних добавок натуральної крейди та вапняку може бути знижений за рахунок використання добавок, що мають пуцоланові властивості та здатні утворювати більше продуктів гідратації з негативним поверхневим потенціалом.

Отже, для подальших досліджень використовувались два види цементу – промисловий портландцемент з добавкою шлаку ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H і додатковою заміною 10% на натуральну крейду та промисловий вапняковий портландцемент ПЦ II/A-B-500P-H.

4.3. Дослідження сумісного впливу рідкого середовища і електричного поля на стійкість цементних композиційних матеріалів до проникнення хлорид-іонів

Вплив електричних полів, зокрема блукаючих струмів, на цементні матеріали, особливо транспортні бетонні конструкції, поступово набув визнання у науковому середовищі. Дослідження [120, 121] демонструють використання методу електрохімічного прискорення деградації цементних композитів при вилуговуванні, заснованого на посиленні розчинення продуктів гідратації цементу рахунок підвищення швидкості міграції іонів кальцію (Ca^{2+}) в поровій воді. Це досягається впливом постійного градієнта електричного потенціалу на зразки, що контактують із водою. Експериментальна установка включала два скляні резервуари, між якими розташовувався цементно-піщаний зразок. Резервуари заповнювалися розчином, один містив анод, інший - катод із нержавіючої сталі. Аналогічна методологія використовувалася й у пізніших роботах [85, 122, 123], де застосовувалися імпульсні джерела постійного струму, діелектричні осередки, титанові електроди та кубічні зразки. У дослідженні [122] зразки цементних матеріалів піддавалися впливу розчинів солей ($MgSO_4$ та Na_2SO_4), що дозволило встановити деструктивний вплив електричного поля на

гідратаційні продукти – портландит та гель $C-S-H$, особливо в умовах агресивного середовища з низьким pH .

На кафедрі будівельних матеріалів Українського державного університету залізничного транспорту було розроблено спеціальні установки для вивчення дії пульсуючого одностороннього потенціалу, що імітує умови роботи електропоїздів [19, 124, 118]. Установка складалася з полімерної ємності, перфорованої трубки для подачі води знизу на бетонний зразок та джерела постійної напруги. Експеримент показав кількісні залежності впливу імпульсного потенціалу різні склади бетону. Встановлено, що під тривалим впливом відбувається вимивання портландиту.

У роботі [125] запропоновано оригінальну методику аналізу електрокорозійних процесів у шпалах з різними типами арматури. Експериментальна схема включала контейнер із розчином електроліту, зразки цементно-піщаного розчину з композитною та сталевую арматурою, а також електроди, розташовані по обидва боки зразка. Вплив здійснювався як постійною, так і пульсуючою напругою. Встановлено, що інтенсивність корозії залежить від типу електричного поля, і від матеріалу арматури. Підсумковий аналітичний огляд показав доцільність використання методики з роботи [125] для аналізу спільного впливу електричного струму та агресивних водних середовищ на цементні композити. В рамках подальших досліджень проведено експерименти з модифікованою установкою для вивчення проникнення хлорид-іонів у цементну структуру, рис. 4.11.

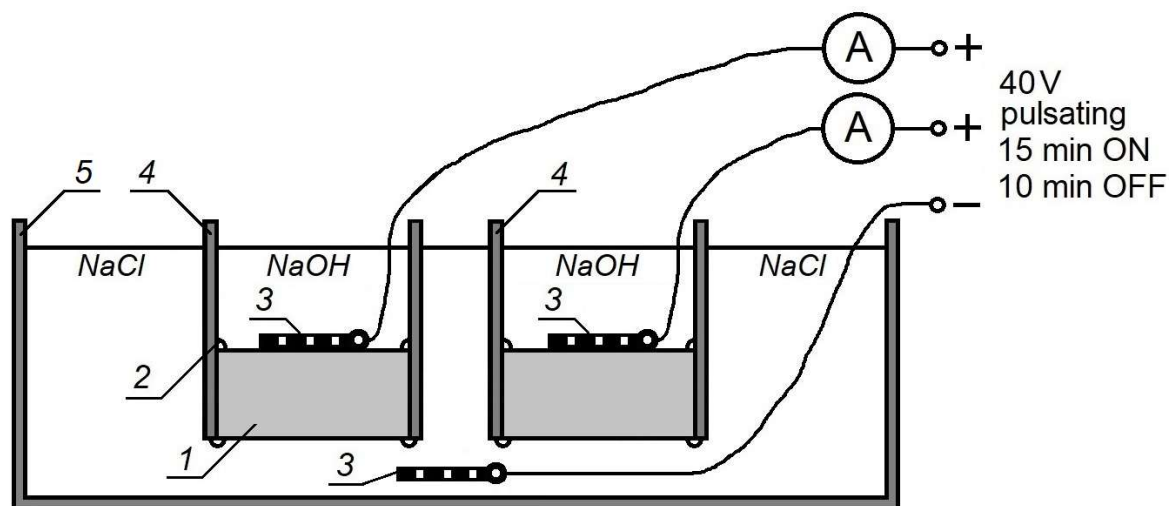


Рис. 4.11 Схема дослідження penetрації хлорид-іонів з розчину в цементні композити під додатковим впливом пульсуючого електричного потенціалу:

- 1 – зразок (цементно-піщаний розчин); 2 – силіконовий герметик;
3 – перфоровані сталеві електроди; 4 – поліпропіленова труба діаметром 100 мм, довжиною 100 мм; 5 – поліетиленовий контейнер

Для дослідження було виготовлено зразки-балочки $40 \times 40 \times 160$ мм та зразки-циліндри діаметром 100 мм, рис. 4.12. Зразки-циліндри було виготовлено у циліндричній поліпропіленовій трубці. Контакт розчину з трубою було покрито гідроізоляційним матеріалом для забезпечення проникнення робочих водних розчинів тільки через зразки та недопущення просочення вздовж труби. Досліджено зразки цементно-піщаного розчину на основі цементу ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н. Було виготовлено дві серії зразків: на основі цементу без добавок та зразки, в яких 10% цементу замінено на крейду.

Установка для дослідження механізму проникнення хлорид-іонів з агресивного середовища під додатковим впливом пульсуючого струму, рис. 4.11 і 4.12, складається з поліетиленового контейнеру заповненого розчином $NaCl$, верхня частина полівінілхлоридної трубки заповнена розчином $NaOH$. Молярна концентрація $NaOH$ відповідає концентрації $NaCl$.

Умови дослідження зразків:

I (контроль) поліетиленовий контейнер заповнений 2,0 М розчином $NaCl$ (116,88 г/л); полівінілхлоридна трубка заповнена 2,0 М розчином $NaOH$ (79,98 г/л); без впливу електричного потенціалу;

II поліетиленовий контейнер заповнений 2,0 М розчином $NaCl$ (116,88 г/л); полівінілхлоридна трубка заповнена 2,0 М розчином $NaOH$ (79,98 г/л); під додатковим впливом пульсуючого електричного потенціалу 40 В 15/10 мин;

III поліетиленовий контейнер заповнений 0,1 М розчином $NaCl$ (5,84 г/л); полівінілхлоридна трубка заповнена 0,1 М розчином $NaOH$ (3,99 г/л); під додатковим впливом пульсуючого електричного потенціалу 40 В 15/10 мин.

Було досліджено вплив заміни 10% цементу натуральною крейдою на міцність цементно-піщаного розчину. Контрольні зразки-балочки було витримано 28 діб у нормальних умовах. Як видно за даними, рис. 4.13, заміна 10% портландцементу не суттєво вплинула на зміну міцності розчину.

Основні зразки-циліндри після 7 днів тверднення в нормальних умовах було розміщено в лабораторній установці для дослідження механізму проникнення хлорид-іонів вглиб матеріалу. Після 21 доби впливу агресивного розчину, що містить хлориди, та пульсуючого односпрямованого електричного струму було визначено глибину penetрації хлоридів, рис. 4.14 і 4.15 та мікроструктуру зразків цементно-піщаного розчину, рис. 4.16-4.19.

Для зразків, що знаходились в контакті з розчином хлориду натрію фронт penetрації хлорид-іонів закономірно розташований з боку розчину, глибина penetрації менша у зразків, які містять крейду. Тобто заміна 10% цементу з добавкою шлаку крейдою дає позитивний ефект – збільшення міцності на стиск та зменшення глибини penetрації, рис. 4.15.



а



б

Рис. 4.12 Дослідження penetрації хлорид-іонів з розчину в цементні композити під додатковим впливом пульсуючого електричного потенціалу: а – загальний вигляд лабораторної установки; б – зразки цементно-піщаного розчину

Було припущення, що для зразків, що знаходились в умовах сумісного впливу хлоридів і пульсуючого односпрямованого потенціалу глибина penetрації збільшиться. Однак, ефект виявився дещо інший – відбулось переміщення хлорид-іонів до верхньої частини зразків, в сторону контакту з розчином $NaOH$, у нижній частині відбулось накопичення гідроксиду кальцію, про що свідчить темний наліт, рис. 4.14. На діаграмі рис. 4.15 глибина penetрації показана, як від'ємне значення, щоб підкреслити зворотній характер penetрації.

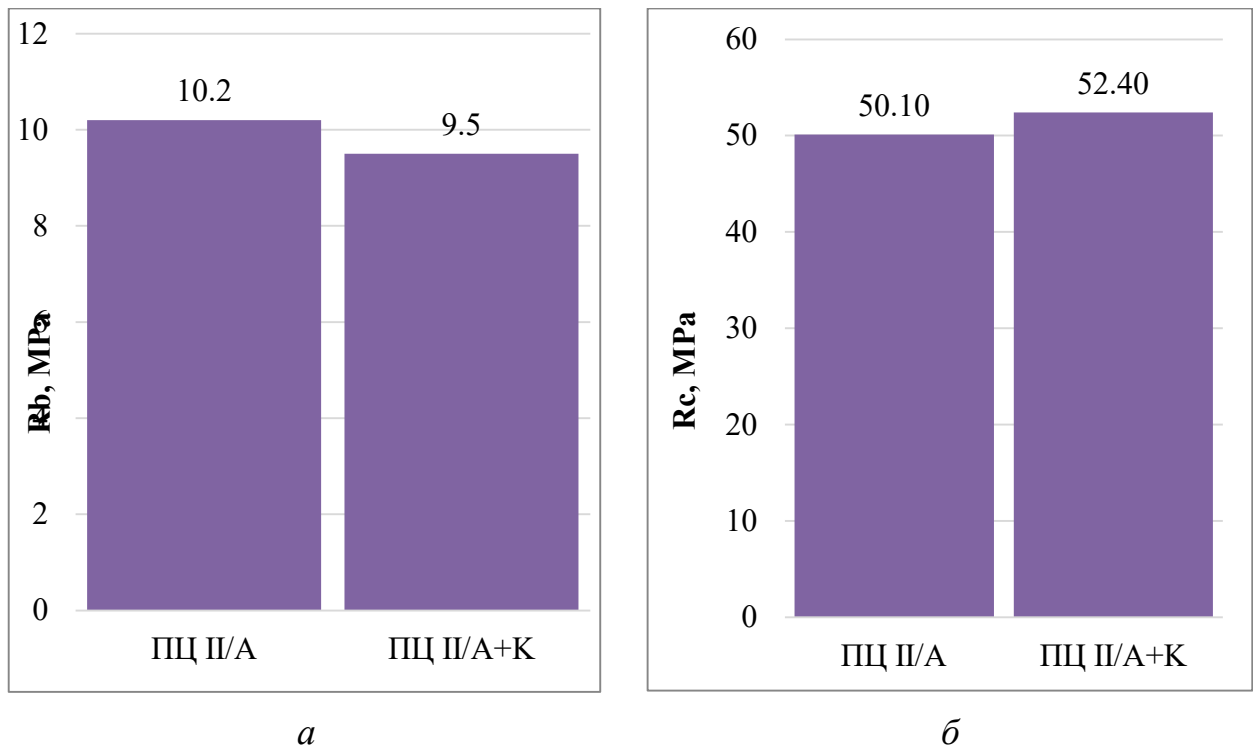


Рис. 4.13 Міцність на вигин (а) та стиск (б) зразків цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом ПЦ II/A-К(Ш-В)-500Р-Н без добавок (ПЦ II/A); портландцементом ПЦ II/A-К(Ш-В)-500Р-Н з добавкою крейди (ПЦ II/A+К)

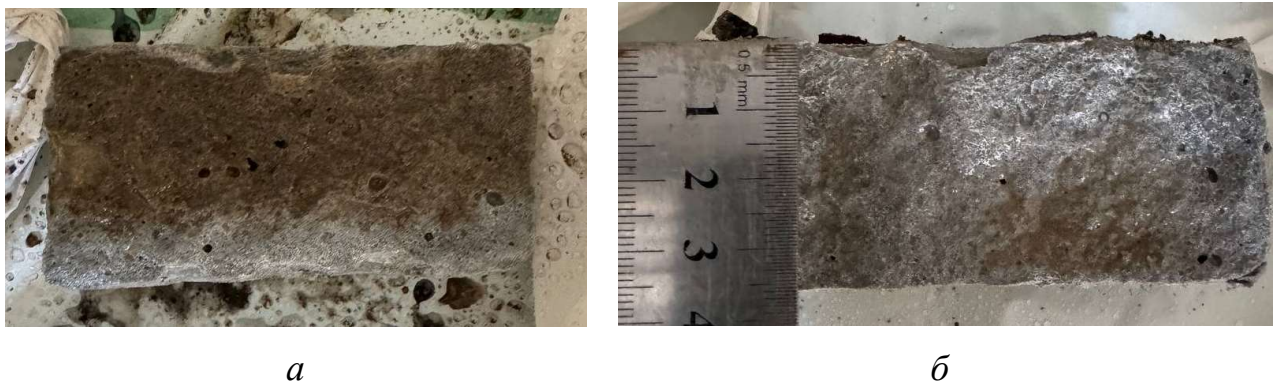


Рис. 4.14 Зразки цементно-піщаного розчину на основі портландцементом ПЦ II/A-К(Ш-В)-500Р-Н без добавок, що знаходилися в умовах впливу хлоридів (а) та сумісного впливу хлоридів і пульсуючого односпрямованого потенціалу (б)

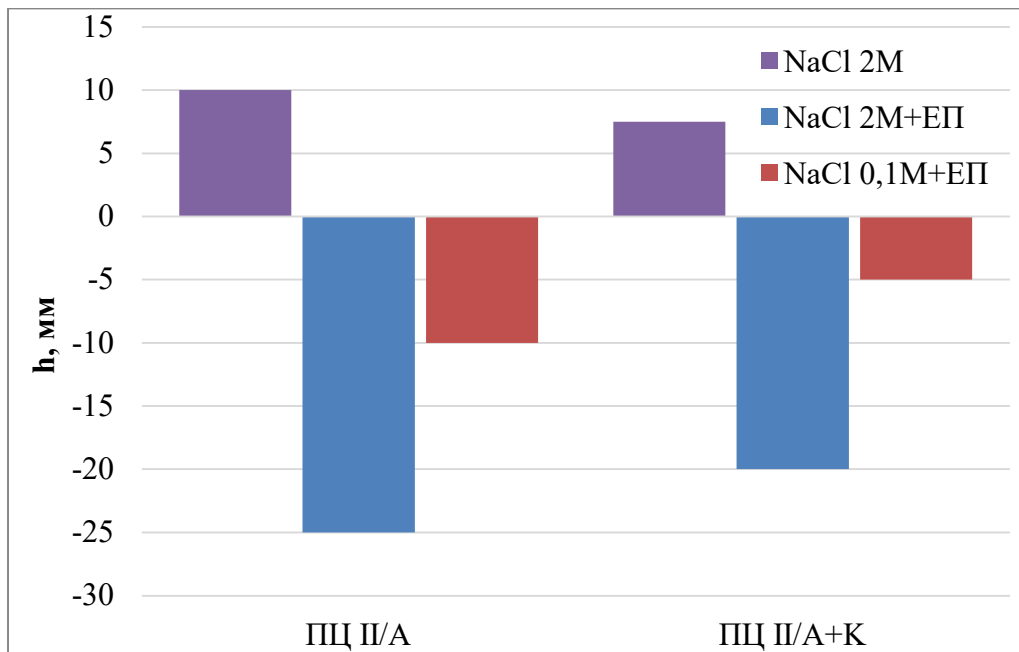


Рис. 4.15 Глибина penetрації хлорид-іонів у зразки цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H без добавок (ПЦ II/A) та портландцементом ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H з добавкою крейди (ПЦ II/A+K), що знаходились в контакті з розчином хлориду натрію концентрації 2M ($NaCl$ 2M) та в умовах сумісного впливу 0,1M ($NaCl$ 0,1M+EP) і 2M ($NaCl$ 2M+EP) хлоридів і пульсуючого односпрямованого потенціалу

Як відмічалось раніше, вплив пульсуючого однонаправленого потенціалу пришвидшує процес вилугування продуктів гідратації цементу. Отже, в умовах сумісного впливу солей та електричного потенціалу фронт вилугування гідроксиду кальцію та фронт penetрації хлорид-іонів рухаються назустріч і в певний момент відбувається їхнє обертання.

Було досліджено мікроструктуру цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H без добавок та портландцементу ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P-H з заміною 10% добавкою крейди, рис. 4.16. За аналізом електронно-мікроскопічних знімків можна зробити висновок, що в структурі зразків з добавкою крейди відмічається більший об'єм кристалічних продуктів гідратації.

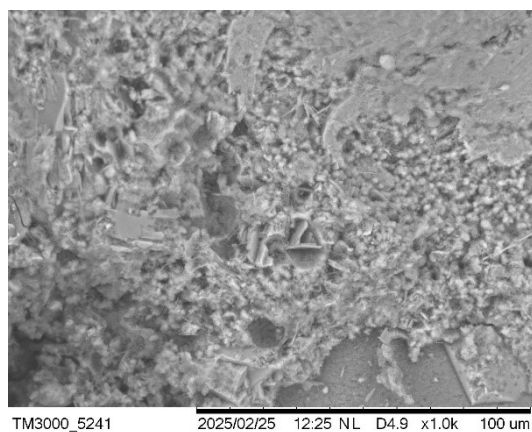
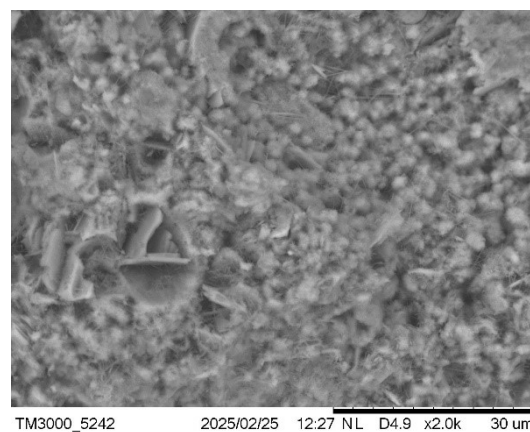
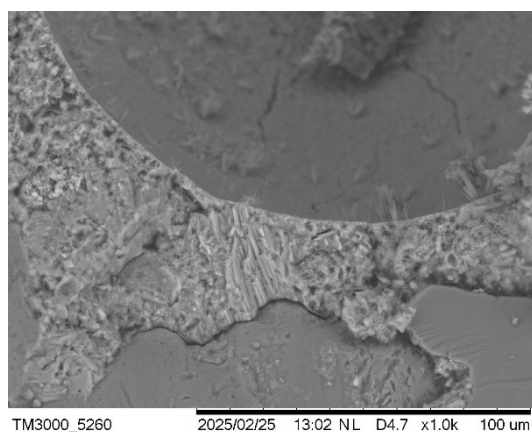
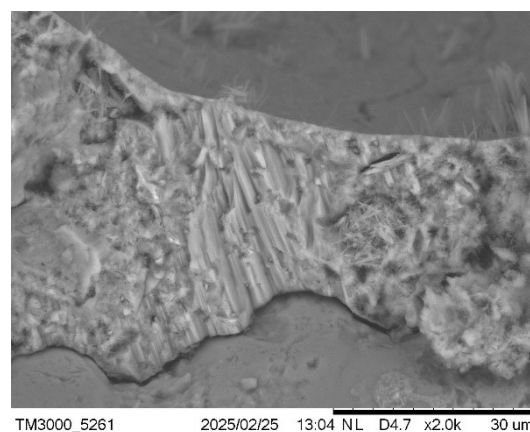
*a**б**в**г*

Рис. 4.16 Електронно-мікроскопічні знімки структури цементно-піщаного розчину з в'язучим: портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н без добавок (*a, б*); портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н з добавкою крейди (*в, г*).
Збільшення $\times 1000$ (*a, в*) та $\times 2000$ (*б, г*)

Дослідження структури зразків бетону, що знаходились в умовах сумісного впливу солей та електричного потенціалу виявили суттєву різницю між структурою зразків з цементом без добавок та з добавкою крейди, а також різницю у структурі зразків на контакті з розчином $NaOH$ та розчином $NaCl$.

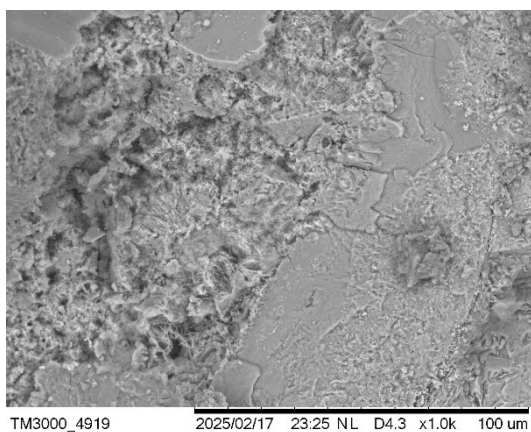
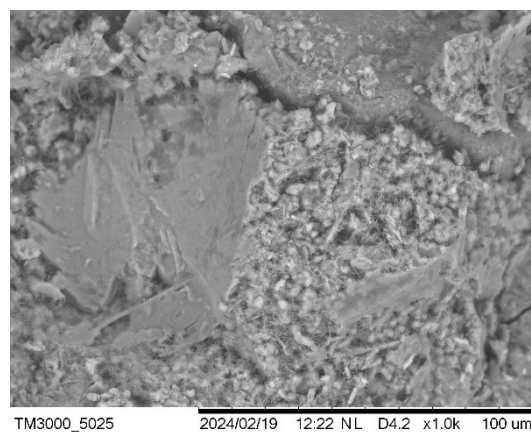
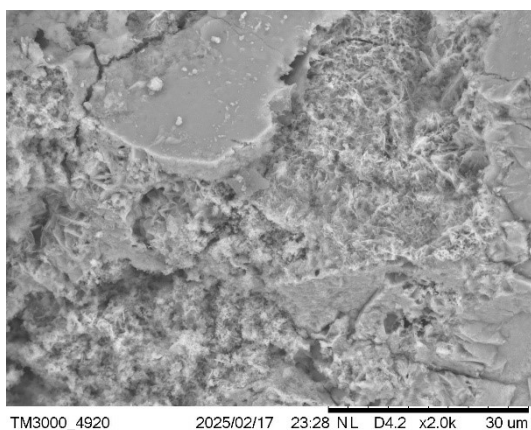
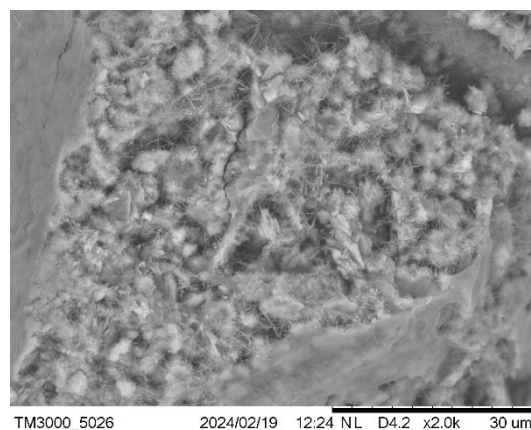
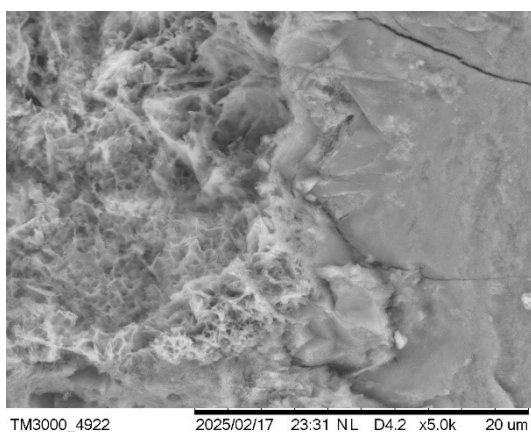
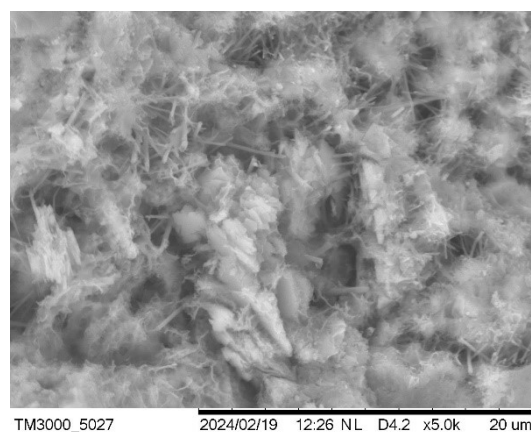
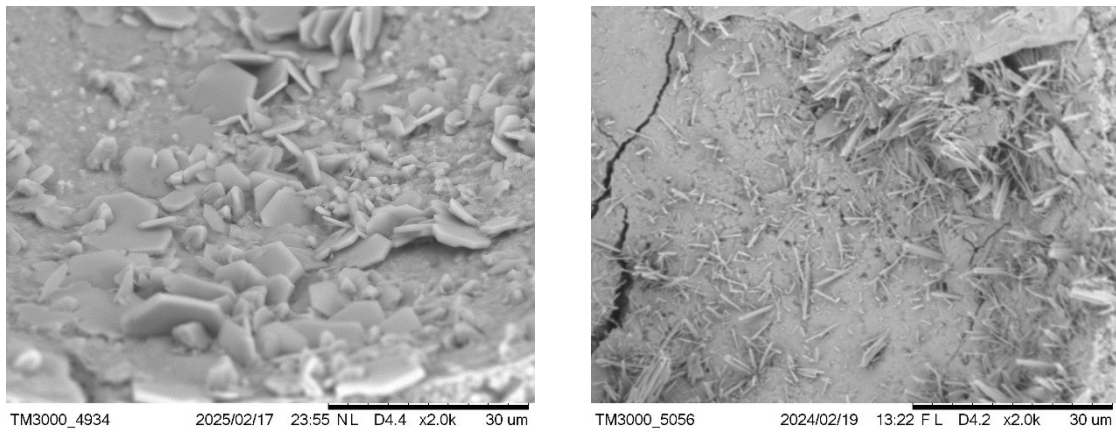
*a**б**в**г**д**е*

Рис. 4.17 Електронно-мікроскопічні знімки верхньої зони (на контакті з розчином $NaOH$) цементно-піщаного розчину, що знаходився в умовах сумісного впливу 2М розчину хлориду натрію і пульсуючого односпрямованого потенціалу: портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н без добавок (*a*, *в*, *д*); портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н з добавкою крейди (*б*, *г*, *е*). Збільшення $\times 1000$ (*a*, *б*), $\times 2000$ (*в*, *г*), $\times 5000$ (*д*, *е*)



а

б

Рис. 4.18 Електронно-мікроскопічні знімки порового простору верхньої зони (на контакті з розчином $NaOH$) цементно-піщаного розчину, що знаходився в умовах сумісного впливу 2М хлориду натрію і пульсуючого односпрямованого потенціалу: портландцементом ПЦ II/A-K(Ш-B)-500Р-Н без добавок (а); портландцементом ПЦ II/A-K(Ш-B)-500Р-Н з добавкою крейди (б). Збільшення $\times 2000$

На контакті з розчином $NaOH$ (з боку позитивного електроду) спостерігається накопичення гелевих продуктів гідратації в структурі зразків без добавок. У зразках з добавкою крейди в цій частині спостерігається більше скупчення кристалічних утворень анізотричної форми, рис. 4.17. З боку позитивного електроду на глибині 1,5-2 мм пори досліджуваних зразків містять скупчення кристалічних новоутворень структура яких відрізняється для зразків без добавки та з добавкою. У порах зразків без добавки крейди утворюються досить крупні шестигранні кристали, що за своєю формою відповідають кристалам портландиту. У порах зразків з добавкою крейди утворюються кристали анізотричної форми, що характерна для гідрокарбоалюмінатів та гідрохлоридів кальцію, рис. 4.18.

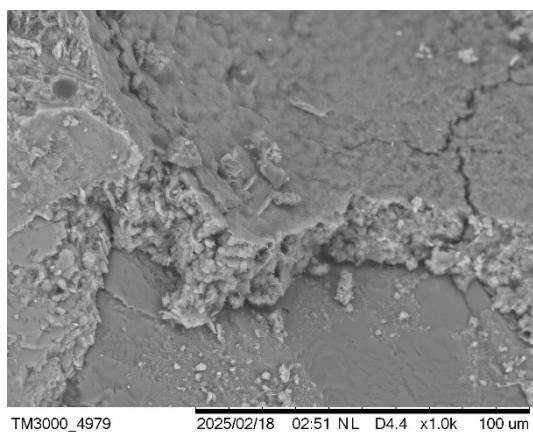
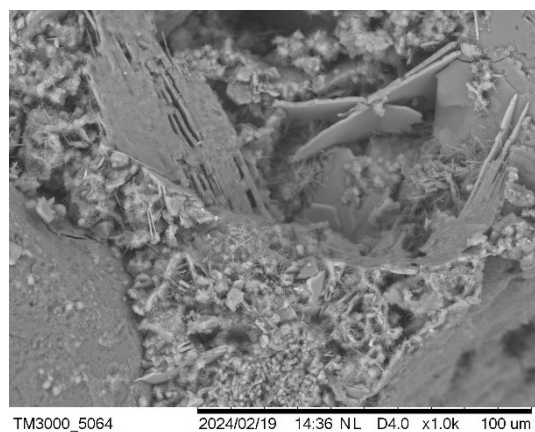
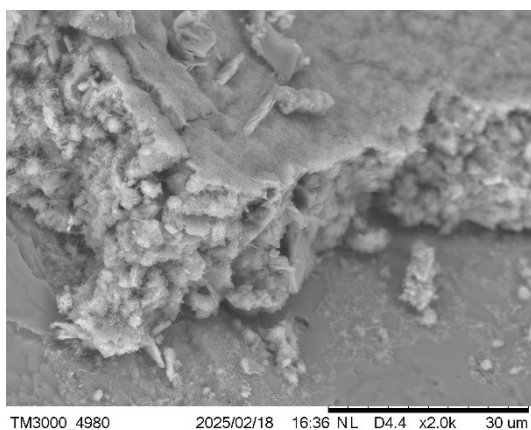
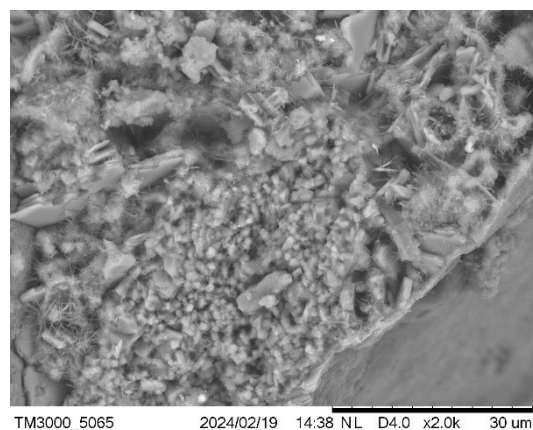
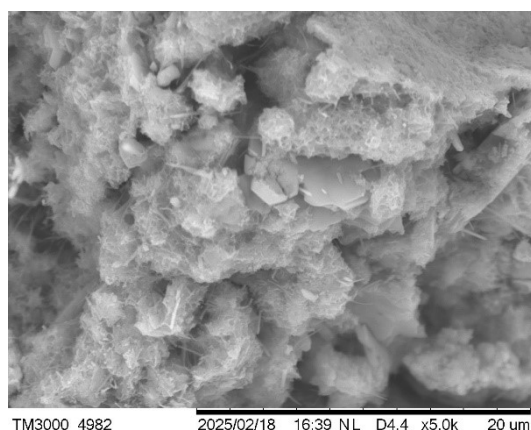
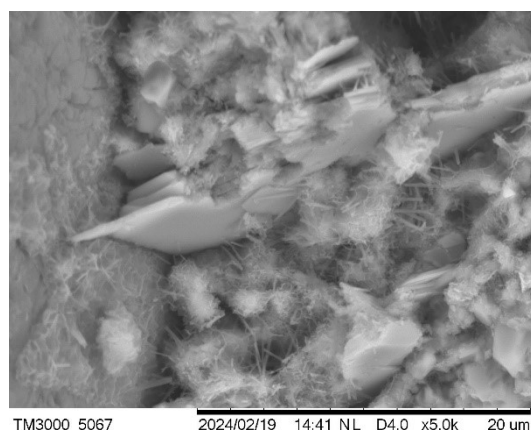
*a**б**в**г**д**е*

Рис. 4.19 Електронно-мікроскопічні знімки нижньої зони (на контактi з розчином $NaCl$) цементно-піщаного розчину, що знаходився в умовах сумісного впливу 2М розчину хлориду натрію і пульсуючого односпрямованого потенціалу: портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н без добавок (*a*, *в*, *д*); портландцементом ПЦ ІІ/А-К(Ш-В)-500Р-Н з добавкою крейди (*б*, *г*, *е*). Збільшення $\times 1000$ (*a*, *б*), $\times 2000$ (*в*, *г*), $\times 5000$ (*д*, *е*)

Дослідження структури зразків на контакті з розчином $NaCl$ (негативний електрод) показали наявність кристалічних і гелевих продуктів гідратації, рис. 4.19. У порівнянні зі зразками, що не контактували з агресивним середовищем візуально можна відмітити більшу кількість кристалічних утворень для зразків без добавок. Кристалічні утворення зразків з добавкою крейди більш крупнозернисті.

Таким чином, дослідження мікроструктури зразків цементно-піщаного розчину, що знаходились в умовах сумісного впливу розчину хлориду натрію і пульсуючого односпрямованого потенціалу показали значний вплив добавки крейди.

Дослідження були проведені для встановлення принципової різниці між досліджуваними складами цементних матеріалів. Проте відомо, що в реальних умовах експлуатації сумісний вплив різних чинників може змінити результати.

Є суперечливі дані про коректність використання морської води та чистого розчину хлориду натрію, концентрація хлорид-іонів у якому відповідає концентрації у натуральній морській воді. Результати досліджень, представлені в роботі [126], свідчать про те, що проникнення хлоридів у бетон, що піддається впливу морського середовища, можна оцінити за допомогою розчинів $NaCl$ відповідної концентрації. Однак у роботах [79, 127] показано, що за рахунок наявності у морській воді великої кількості інших сполук, зокрема солей магнію та сульфатів, у бетоні можлива зміна швидкості та характеру penetрації хлорид-іонів. Цей процес відомий як «пасивація бетону» і відбувається за рахунок формування в захисному шарі бетону шару арагоніту та бруситу. Тому для подальших досліджень корозійного впливу морського середовища на конструкції рекомендується застосовувати воду, відібрану у зоні контакту з конструкцією.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4

1. Встановлено, що заміна 10% портландцементу карбонатними добавками (крейда або мелений вапняк) незначно знижує фізико-механічні характеристики цементно-піщаних розчинів, але позитивно впливає на зменшення глибини проникнення хлорид-іонів.

2. Мікроструктурний аналіз показав збільшення об'єму кристалічних продуктів гідратації в зразках з карбонатними добавками, що корелює зі зниженням проникності матеріалів.

3. Умови впливу пульсуючого електричного потенціалу у поєднанні з агресивним хлоридвмісним середовищем спричиняють зміщення фронту penetрації хлоридів та інверсію процесу дифузії іонів.

4. Застосування цементів із вмістом шлаку в комбінації з карбонатними добавками дозволяє досягти балансу між збереженням міцності та зменшенням проникності цементного каменю для хлоридів.

5. Дослідження показали значну різницю в механізмах формування гідратаційних продуктів між зразками без добавок і з добавкою крейди, що виявлено за допомогою електронно-мікроскопічного аналізу.

РОЗДІЛ 5 ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

5.1 Рекомендації щодо складу бетонів і розчинів на основі портландцементу зі зниженою проникністю для хлорид-іонів для транспортних споруд

У роботі [128] показано, що структура бетону має ряд послідовних масштабних рівнів, що включають один другий (макро-, мезо-, мікро- і субмікро-). На кожному рівні структури бетон є композиційним матеріалом, що складається із структуроутворюючих частинок, пов'язаних матрицею. Матриця, в свою чергу, також є композиційним матеріалом. Для дослідження та опису кількісних закономірностей структури кожен масштабний рівень умовно представлений об'ємною геометричною моделлю з регулярним розташуванням структуроутворюючих частинок – куль однакового діаметру.

Для вказаної об'ємної геометричної моделі при контактному розташуванні куль (без розсунення), відповідно до [129], найменш щільною є проста кубічна упаковка. Простішим регулярним елементом такої упаковки є куб зі вписаною в нього кулею. Сторона кубу дорівнює діаметру кулі, рис. 5.1. Об'єм порожнеч в даному випадку складає різницю між об'ємом кубу і об'ємом кулі:

$$V_{\text{п}} = d^3 - \frac{\pi d^3}{6} = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) d^3. \quad (5.1)$$

Пустотність:

$$\Pi_{\text{п}} = \frac{\left(1 - \frac{\pi}{6}\right) d^3}{d^3} = 1 - \frac{\pi}{6} = 0,4764. \quad (5.2)$$

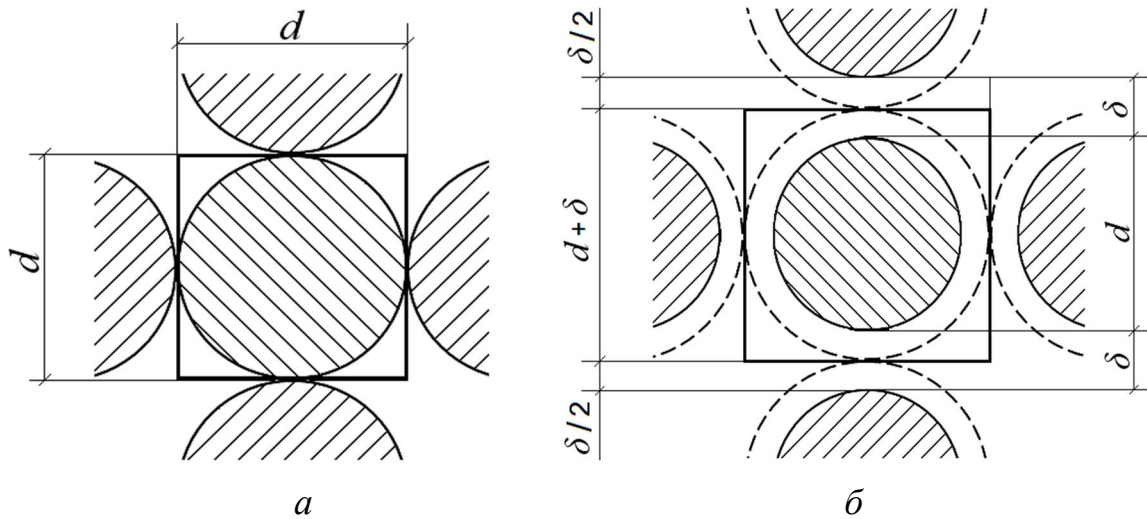


Рис. 5.1. Схема умовної елементарної комірки структури композиційного матеріалу, що відповідає простій кубічній упаковці куль:

a – без розсунення; *б* – з розсуненням [128]

Контактне розташування куль виключає формування прошарку матриці, отже у такому випадку об'єм матриці можна розрахувати, як об'єм пустот між зернами. При розсуненні, між кулями утворюється прошарок матриці товщиною δ (рис. 5.1, б) і об'єм матриці в такому випадку складається із об'єму пустот між кулями $(d + \delta)$ і різниці об'ємів куль $(d + \delta)$ і d :

$$V_m = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right)(d + \delta)^3 + \left[\frac{\pi}{6}(d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3\right] = (d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3. \quad (5.3)$$

Коефіцієнт розсунення частинок наповнювача матрицею η - відношення об'єму матриці V_m до об'єму пустот V_n при контактному розташуванні тих же частинок:

$$\eta = \frac{V_m}{V_n} = \frac{(d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3}{\left(1 - \frac{\pi}{6}\right)d^3} = 2,10 \left(1 + \frac{\delta}{d}\right)^3 - 1,10. \quad (5.4)$$

У разі більш щільних упаковок на кожну кулю доводиться менше загального об'єму системи, ніж в першому випадку. Нехай частку цього об'єму від об'єму куба буде дорівнювати k . Тоді об'єм пустот і пустотність будуть дорівнювати:

$$V_n = kd^3 - \frac{\pi d^3}{6} = \left(k - \frac{\pi}{6}\right)d^3. \quad (5.5)$$

$$\Pi_n = \frac{\left(k - \frac{\pi}{6}\right)d^3}{kd^3} = 1 - \frac{\pi}{6k}. \quad (5.6)$$

Величину k можливо виразити через пустотність:

$$k = \frac{\pi}{6(1 - \Pi_n)}. \quad (5.7)$$

Якщо розсунення частинок відбудеться на відстань δ , відповідно:

$$V_m = \left(k - \frac{\pi}{6}\right)(d + \delta)^3 + \left[\frac{\pi}{6}(d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3\right] = k(d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3 \quad (5.8)$$

$$\eta = \frac{k(d + \delta)^3 - \frac{\pi}{6}d^3}{\left(1 - \frac{\pi}{6}\right)d^3} = \frac{k}{k - \frac{\pi}{6}} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right)^3 - \frac{\frac{\pi}{6}}{k - \frac{\pi}{6}} \quad (5.9)$$

Підставивши (5.7) у (5.9) отримаємо:

$$\eta = \frac{1}{\Pi_n} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right)^3 - \frac{1}{\Pi_n} + 1 \quad (5.10)$$

У розглянутій вище найменш щільній упаковці координаційне число дорівнює 6 (тобто кожна куля контактує з шістьма оточуючими її кулями). Відповідно до [129] обов'язковою ознакою найщільнішої упаковки є координаційне число, що дорівнює 12. Відповідно найщільнішими упаковками є гексагональна (двошарова укладка щільно складених куль) та кубічна гранецентрована (тришарова укладка плоских щільно складених куль). В обох

цих упаковках пустотність дорівнює 0,2595 [129]. Для таких упаковок (5.10) має вигляд:

$$\eta = 3,85 \left(1 + \frac{\pi}{d}\right)^3 - 2,85 \quad (5.11)$$

Традиційно використані в бетонах не засмічені заповнювачі (пісок, щебінь) зазвичай мають пустотність у вихідному стані в межах 0,45–0,50, це свідчить на користь того, що їх упаковка кількісно ближче до найменш щільної ($\Pi=0,4764$). В бетоні така упаковка зберігається. Тому, за умови незасміченості заповнювачів, коефіцієнт розсунення можна визначити за (5.4), виходячи з середнього діаметру структури утворюючих частинок та середньої товщини прошарку матриці між ними. Однак, більш правильно використовувати вираз (5.10), що враховує коливання пустотності упаковки структуроутворюючих частинок у вихідному стані.

У реальних бетонах формується найменш щільна упаковка структуроутворюючих частинок кожного рівня. Підвищення загальної щільності упаковки на всіх рівнях досягається за рахунок раціонального заповнення пустот між частинками матриці (структуроутворюючими частинками підлеглого, більш дрібного рівня).

Відповідно до [129], у найщільніших упаковках є два види пустот – октаедричні та тетраедричні. Якщо прийняти середній діаметр структуроутворюючої частинки-куль за одиницю, то діаметр частинок (куль), які можна розмістити в таких пустотах будуть дорівнювати, відповідно, 0,41 та 0,22. Виходячи з цього, щоб запобігти дезорганізуючого впливу частинок матриці на упаковку структуроутворюючих частинок даного рівня, діаметр частинок матриці повинен бути не більшим 0,22 або приблизно 1/5 діаметру структуроутворюючих частинок (або ще дрібніше з урахуванням характеру розподілення частинок за розмірами).

Бетон – це багаторівневий матричний наповнений композит. На макрорівні матриця – цементно-піщаний розчин, наповнювач (структура утворюючі частинки) – зерна крупного заповнювача. На мезорівні матриця – цементний камінь, наповнювач – зерна дрібного заповнювача. На мікрорівні матриця – продукти гідратації цементу, наповнювач – не до кінця гідратовані цементні зерна. На субмікрорівні матриця – гідросилікатний гель, наповнювач – частинки (блоки) кристалогідратів. Можна говорити і про надмолекулярний рівень, в якому матриця – електроліт (зв'язана в тонких порах геля рідка фаза), наповнювач – гелеві і субмікрокристалічні частинки.

Особливість такого уявлення структури бетону полягає в тому, що на кожному рівні, окрім надмолекулярного, матриця є також наповненим матричним композитом. При цьому на кожному рівні міцність та інші властивості будуть визначатися міцністю матриці і міцністю її зчеплення зі структуроутворюючими частинками. Однак міцність зчеплення матриці, що є також композитом, забезпечується через тонкі прошарки матриці більш дрібного рівня, між поверхнею структуроутворюючих частинок більш крупного і більш дрібного рівня (щебеню і піску, піску і цементу, цементу та кристалогідратів, кристалогідратів і гелю). В кінцевому рахунку міцність та інші властивості бетону визначаються міцністю зчеплення між частинками на мікрорівні блоків кристалогідратів та гелевих частинок, міцність такої структури визначається співвідношенням між кількістю гелевих і кристалічних новоутворень (Γ/K) і міцністю контактів між ними, які за [9] є електрогетирогенними. При відхиленні від оптимального співвідношення Γ/K , виникають більш слабкі електрогамогенні контакти. Таким чином, матрицею на мікрорівні є гелеві та субмікрокристалічні гідратні новоутворення, міцність та інші властивості матриці визначаються її насиченістю електрогетирогенними контактами. Це співвідношення визначається віком цементного каменю, мінералогічним складом цементу, умовами твердження та інше тощо.

На мікрорівні (в цементному камені) властивості матриці з новоутворень змінюються в залежності від В/Ц та від того, в яких зонах вона знаходиться – в

прошарках між цементними зернами біля їх поверхні, або в об'ємі. Зростання зародків новоутворень від поверхні цементних зерен, електрогетерогенні взаємодії між частинками, різниця в розмірах між частинками цементу та новоутворень призводять до електрокоагуляції (адогуляції) новоутворень та їх підвищеній концентрації навколо цементних зерен і в прошарках між ними. В силу цього на міцність цементного каменю основний вплив будуть мати міцність та інші властивості матриці в прошарках між цементними зернами та у поверхневому шарі. Міцність прошарку, в свою чергу, буде визначатися характером (щільністю) упаковки частинок (блоків) кристалогідратів (етрингіту, портрентиту тощо), що залежить від співвідношення між рівноважними розмірами блоків кристалогідратів та відстанню між поверхнями цементних зерен. Міцність поверхневого шару визначається співвідношенням між електрогетерогенними та електрогомогенними контактами та товщиною шару яка залежить, у свою чергу, від ступеня гідратації цементу. Товщина прошарку та поверхневого шару, співвідношення між об'ємом пір та новоутворень, від яких залежить ступінь обростання цементних зерен та ущільнення мікроструктури, залежать від В/Ц.

В якості узагальнюючих структурних характеристик на субмікро- і мікрорівні, таким чином, слід розглядати співвідношення між кількістю електрогетерогенних та електрогомогенних контактів (від Г/К), В/Ц та коефіцієнту розсунення цементних зерен новоутвореннями η .

На мезорівні міцність цементного каменю, як матриці, буде залежати від того, в якій зоні він знаходиться у міжзерновому об'ємі або у прошарках між зернами піску. На відміну від об'єму, характер упаковки цементних зерен в прошарках різко змінюється, тому що тут проявляється ефект «сита» (при середній відстані між зернами піску меншими, ніж середній розмір цементних зерен). Тому властивості цементного каменю в прошарках залежать від коефіцієнту розсунення зерен піску μ .

Аналогічно змінюються властивості розчинів в прошарках між зернами щебеню, у порівнянні з властивостями в міжзерновому об'ємі. Міцність

прошарку та, відповідно, бетону, залежить від коефіцієнту розсунення зерен щебеню α .

Таким чином, міцність бетону визначається структурними характеристиками α , μ , η , В/Ц та співвідношення між кількістю електрогенних та електрогамогенних контактів Г/К, яка забезпечує міцність зв'язку між елементами структури на субмікрорівні (істинної матриці).

На основі геометричної моделі композиційного матеріалу бетону виведена формула для визначення розсунення структуроутворюючих частинок матриці (на будь-якому рівні структури) виходячи з середнього діаметру частинок, середньою товщини прошарку матриці між ними та пустотності упаковки в у вихідному стані [130]. Обґрунтований максимальний середній діаметр частинок підлеглого більш дрібного рівня, який складає $1/5$ середнього діаметру структуроутворюючих частинок відповідного рівня.

Виходячи з викладеного, сутність принципів оптимізації структури і складу важкого бетону полягає в оптимізації вказаних структурних характеристик на всіх рівнях α , μ , η , В/Ц і утворені «максимально насиченої» структури електрогенними контактами.

Як відомо, водо-цементне відношення, необхідне для гідратації клінкерних мінералів цементу, дорівнює 0,23, відповідно до [9]. Однак, навіть через рік твердіння до половини клінкерного фонду залишається негідратованим. З цього випливає., що тільки хімічна повнота гідратації не може обумовлювати максимальне значення міцності цементного каменю за В/Ц, що дорівнює 0,23-0,24 на міцність каменю. За В/Ц менше 0,23 визначаючий вплив має структурний фактор. Проаналізуємо структуру цементного тіста і каменю в цьому аспекті.

За даними [128], у свіжому цементному тісті більш крупні цементні зерна є структуроутворюючими частинками, що розсунені водою зачинення. Вода включає в себе найбільш дрібні цементні зерна, що повністю розчинені та вміщуються за своїми розмірами у міжзернові пустоти структуроутворюючих частинок. У процесі тверднення розвиток новоутворень відбувається поблизу і навіть на поверхні цементних зерен. Цементний камінь зберігає таку структуру,

що і композиційний матеріал зі структурованими частинками, зафіксованими в матриці відносно одна одної ще на стадії свіжозачиненого цементного тіста. Ріст новоутворень при твердненні відбувається в міжзернові порожнечі між структуроутворюючими частинками та, що особливо важливо, у прошарки між ними.

Через товщину прошарків новоутворень δ за (5.10) можна представити коефіцієнт розсунення цементних зерен структуроутворюючої фракції новоутвореннями:

$$\delta = D_{\text{ц}} \left(\sqrt{\Pi_{\text{н}} \left(\eta + \frac{1}{\Pi_{\text{ц}}} - 1 \right)} - 1 \right) \quad (5.12)$$

Виходячи з визначення коефіцієнта розсунення, виразимо η через водоцементне відношення цементного тіста:

$$\eta = \frac{(1 - \Pi_{\text{ц}}) \left(\frac{\rho_{\text{ц}}^{\text{в}}}{\rho_{\text{в}}} + X_{\text{ц}} \right)}{\Pi_{\text{н}} (1 - X_{\text{ц}})} \quad (5.13)$$

Оптимальному водо-цементному відношенню, при якому міцність цементного каменю, розчину та бетону максимальна, відповідають певні (оптимальні) коефіцієнти розсунення та товщина прошарку δ .

У роботі [128] визначено коефіцієнти для звичайного портландцементу. Пустотність упаковки цементних зерен з виключеними дрібними фракціями достовірно визначити експериментальним шляхом складно, тому що існують складнощі у відсіві указаних фракцій та видаленні повітряних прошарків. Виключив розчинну дрібну фракцію з числа структуроутворюючих частинок цементного каменю, за аналогією зі щебенем та піском, прийнято пустотність упаковки цементних зерен цементному камені приблизно рідною 0,45÷0,48:

для $\Pi_{\text{ц}}=0,45$ – $\eta = 1,29$, $\delta = 1,3$ мкм;

$\Pi_{\text{ц}}=0,48$ – $\eta = 1,44$, $\delta = 0,7$ мкм.

Таким чином в найбільш міцному цементному камені, що отримується при В/Ц приблизно 0,24, середня товщина прошарків між цементними зернами знаходиться в межах $0,7 \div 1,3$ мкм, а оптимальний коефіцієнт їх роздвижки $1,44 \div 1,29$.

За даними [12, 128] це пов'язано з розмірами блоків кристалів новоутворень, тобто розмірами таких кристалів, процеси росту та розчинення яких в даному середовищі знаходяться в динамічній рівновазі. Максимальна міцність цементного каменю в цьому випадку обумовлене тим, що в такому прошарку забезпечується оптимальна структура гідратних новоутворень, при якій блоки кристалогідратів, що вирости від поверхні цементних зерен назустріч один одному до рівноважних розмірів та мають позитивний поверхневий заряд, утворюють електрогетерогенні контакти один з одним через від'ємно заряджені частинки гідросилікатного гелю, а за умови сприятливої взаємної орієнтації та фазові контакти.

У випадку величини прошарку більшої, ніж оптимальна, між кристалогідратами залишається прошарок рідкої фази, в якій концентрація новоутворень та, відповідно, насиченість контактами значно нижча, ніж в першому випадку. Якщо величина зазору менша оптимальної, спостерігається ріст блоків кристалогідратів у стиснених умовах, що незважаючи на сприятливі умови для виникнення більшої кількості фазових контактів, призводить до виникнення та розвитку внутрішніх напружень.

Враховуючи рівноважну довжину блоків кристалогідратів [9, 12], для отримання бетонів з мікроструктурою, що забезпечує максимальну міцність та щільність, забезпечити отримання оптимального коефіцієнту розсунення цементних зерен структуроутворюючою фракцією, що визначений в залежності від гранулометричного складу цементу:

$$\eta = \frac{1}{\Pi_H} \left(1 + \frac{2\delta_K}{D_{II}} \right)^3 - \frac{1}{\Pi_H} + 1 \quad (5.14)$$

$$B/C = \frac{\rho_B}{\rho_C} \left(\eta \frac{\Pi_H(1-X_C)}{1-\Pi_H} - X_C \right) \quad (5.15)$$

Визначені за (5.15) в залежності від гранометричного складу цементу значення В/Ц будуть достатньо близькі до 0,24. Враховуючи, що для бетонів ця величина є істинним водо-цементним відношення (не враховуючи водопотребу заповнювачів), отримання бетонів з таким В/Ц можливе при інтенсивних способах ущільнення цементної суміші. В разі використання більш рухливих бетонних сумішей необхідною умовою для отримання оптимальної мікроструктури є використання пластифікуючих добавок або мікродисперсних мінеральних добавок.

Наступний структурний рівень бетону, як було показано, субмікрорівень. За аналогією з мікроструктурою, субмікроструктуру цементного каменю або матриці, можна представити як композит, в якому структуроутворюючі частинки кристалічні, а матриця – гелеві та субмікрокристалічні гідратні новоутворення.

Керування субмікроструктурою, а відповідно, і властивостями цементного каменю, здійснюється, як правило, емпірично, підбираючи відповідний хіміко-мінерологічний склад цементів, а також вводячи в добавки, які здатні корелювати співвідношення між гелевими і кристалічними гідратними новоутвореннями. Важливість дотримання оптимального співвідношення між кристалічними та гелевими продуктами гідратації підкреслюється багатьма дослідженнями. Це є очевидним, якщо проаналізувати субмікроструктуру цементного каменю з точки зору контактних взаємодій між її елементами [12]. Враховуючи, що гелеві та субмікрокристалічні частинки портландцементного каменю, як правило, мають від'ємний поверхневий заряд, а кристалічні позитивні, виявляється важливим дотримання між ними такого кількісного співвідношення, яке забезпечить взаємну коагуляцію, або за [9] максимальну кількість електрогетерогенних контактів в структурі. Причому, оптимальною виявляється така структура, коли між блоками кристалогідратів розміщуються в середньому один повний ряд гелевих частинок.

Таким чином, максимальна міцність цементного каменю з В/Ц, що дорівнює $0,22 \div 0,24$ обумовлена такою оптимальною величиною η та відповідним прошарком гідратних новоутворень між цементними зернами середньої товщини δ , при яких в прошарках буде забезпечена найбільш щільна упаковка частинок новоутворень з максимальною кількістю електрогідрогенних контактів. При менших В/Ц міцність знижується внаслідок внутрішніх напружень, при більших – за рахунок меншої щільності упаковки частинок новоутворень та зменшення кількості електрогідрогенних контактів.

Структурна характеристика субмікрорівня структури Г/К (відношення кількості гелевих та кристалічних продуктів гідратації) має той же фізичний зміст, що й коефіцієнти розсунення структуроутворюючих частинок матрицею на інших рівнях (α , μ , η).

Отже, враховуючи вищевикладене, Для конструкцій стійких в умовах сумісного впливу електричного струму та хлоридів рекомендується застосовувати склад бетону, призначений за методикою УкрДУЗТ із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення великого заповнювача $\alpha_{\text{опт}}$, дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$, а також водоцементного відношення $B/C_{\text{опт}}$ з оптимальним вмістом добавки суперпластифікатора, а при необхідності – добавки прискорювача твердіння за ДСТУ Б В.2.7-171, ДСТУ-Н Б В.2.7-175 і ЦБМЕС 0004 [130]. Для цих складів рекомендовано замінити 10% портландцементу крейдою.

Такі склади бетону забезпечать щільну структуру з розвинутою поверхньою з позитивним електроповерхневим потенціалом, що сприятиме зв'язуванню хлорид-іонів та ефективному захисту конструкцій від сумісного впливу електричного струму та хлоридів.

За даними [12] як заходи первинного захисту від електрокорозії бетонних і залізобетонних конструкцій транспортних споруд, а також нових конструкцій передбачено застосування бетону важкого за ДСТУ Б В.2.7-43 класу за міцністю не нижче С 16/20, марки за морозостійкістю – не нижче F 200, марки по водонепроникності – не менше W 8, безнапірної водопроникності $W_{\text{бв}}$ – не більш

1×10^{-10} м/с. Спосіб підбору складу бетону повинен відповідати ДСТУ Б В.2.7-215.

На основі отриманих результатів, розроблено «Спосіб поточного ремонту конструкцій мостів з рейковим електротранспортом цементними композиційними матеріалами стійкими до проникнення хлорид-іонів» для ТОВ «Будівельні технології України», впровадження якого забезпечить соціально-економічний ефект за рахунок збільшення міжремонтного періоду експлуатації та збільшення довговічності конструкцій в цілому, Додаток Б.

5.2 Використання результатів досліджень у навчальному процесі

Результати дисертаційного дослідження використані у навчальному процесі за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами всіх освітніх рівнів «Промислове та цивільне будівництво» в курсах: «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів конструкцій та споруд», «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними та мінеральними добавками і полімерами», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», «Відновлення експлуатаційних властивостей, захист конструкцій та споруд», у дипломному проектуванні, Додаток В.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

1. Враховуючи структурну модель бетону як багаторівневого матрично-наповненого композиту, запропоновано оптимальні значення структурних параметрів, таких як коефіцієнти розсунення зерен заповнювачів (α , μ), цементних зерен (η), співвідношення гелевих та кристалічних новоутворень (Γ/K), а також водоцементне відношення (B/C).

2. Обґрунтовано доцільність часткової заміни портландцементу (до 10%) крейдою, запропоновано раціональний склад цементних композицій з карбонатними добавками для підвищення стійкості бетонів у транспортних

спорудах до корозійного впливу хлоридів та електричних потенціалів, що підтверджується зменшенням глибини penetрації та зміною мікроструктури.

3. Надано методичні рекомендації щодо підбору складу бетонної суміші, яка забезпечує відповідність нормативним вимогам за міцністю, морозостійкістю та водонепроникністю згідно з ДСТУ, що дозволяє ефективно застосовувати такі бетони як первинний захист від проникнення хлорид-іонів та електрокорозії конструкцій.

4. Результати досліджень інтегровані в навчальний процес за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» в межах дисциплін, пов'язаних з фізико-хімічною механікою будівельних матеріалів, технологією бетонів і відновленням експлуатаційних властивостей конструкцій.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1 Проведено комплексний аналіз сучасних теоретичних уявлень та експериментальних досліджень щодо корозійної стійкості транспортних споруд з бетонів та розчинів на основі портландцементу в умовах дії агресивних середовищ, зокрема хлоридовмісних розчинів і електричного струму. Показано, що найбільш небезпечними факторами є дифузія хлорид-іонів та дія пульсуючого односпрямованого електричного струму, які спричиняють деградацію цементної матриці та корозію арматури.

2. Встановлено особливості гідратації цементних в'язучих з карбонатними добавками, які сприяють формуванню продуктів з підвищеною хімічною стабільністю та позитивним поверхневим зарядом. Зокрема, підтверджено утворення гідрокарбоалюмінатів кальцію, що здатні зв'язувати хлориди та зменшувати проникність цементного каменю.

3. У результаті експериментальних фізико-хімічних досліджень встановлено, що введення карбонатних добавок різного генезису (високодисперсна крейда, мелений вапняк) сприяє спрямованому формуванню структури цементного каменю, зменшенню капілярної пористості та підвищенню стійкості до дії агресивних середовищ.

4. Показано, що цементні композиції з карбонатними добавками демонструють задовільні фізико-механічні характеристики, зокрема міцність на стиск та щільність, що забезпечує їхню придатність для застосування у конструкціях транспортного призначення.

5. Дослідження глибини проникнення хлорид-іонів підтвердили ефективність карбонатних добавок у зниженні дифузійної проникності. Особливо помітний ефект досягнуто в умовах впливу пульсуючого односпрямованого електричного струму, що є характерним для електрифікованих ділянок залізниць.

6. На основі отриманих результатів розроблено рекомендації щодо складу цементних композиційних матеріалів, оптимізованих за рахунок введення

карбонатних добавок для підвищення довговічності та корозійної стійкості бетонів у транспортних спорудах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abdelkader EM, Zayed T, Faris N. Synthesized Evaluation of Reinforced Concrete Bridge Defects, Their Non-Destructive Inspection and Analysis Methods: A Systematic Review and Bibliometric Analysis of the Past Three Decades. *Buildings*. 2023; 13(3):800. <https://doi.org/10.3390/buildings13030800>
2. Steward, M., Wang, X. and Nguyen, M., (2010), “Climate Change Impact and Risks of Concrete Infrastructure Deterioration” <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141029611000241>
3. Salomoni, V., Mazzucco, G. and Majorana, C., (2007), “Mechanical and durability behaviour of growing concrete structures”, *Engineering Computations*, Vol. 24 Iss 5 pp. 536 – 561 <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/02644400710755906/full/html>
4. Böhni H. Corrosion in Reinforced Concrete Structures. Elsevier, 2005, 264 p.
5. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М.Москвин, Ф.М.Иванов, С.Н.Алексеев, Е.А.Гузеев; Под ред. В.М.Москвина. – Москва: Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Штарк И. Долговечность бетона / И.Штарк, Б.Вихт: Пер.с нем. А.Тулаганова под ред.П.Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 295 с.
7. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н.Алексеев, Ф.М.Иванов, С.Модры, П.Шиссль; Под ред.Ф.М.Иванова. – Москва: Стройиздат, 1990. – 320 с.
8. Захист будівельних конструкцій і споруд від агресивних дій з рішенням практичних задач / [В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, І.Е. Казімагомедов, О.О. Скорик]. – Харків: УкрДАЗТ, 2006. – 214 с.
9. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: монография в 3 т. Под ред. А.Н. Плугина. К.: Наукова думка. 2011. Т1 - 331 с. Т2- 224 с. Т3 – 287 с.

10. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Харьков: УкрГАЗТ. 2005. 442 с.
11. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії. А.А. Плугін, Т.О. Костюк, О.Ю. Прошин та ін. Харків: Колегіум. 2018. 268 с.
12. Борзяк О.С. Регулювання контактних взаємодій для підвищення стійкості в умовах експлуатації матеріалів на основі мінеральних в'язучих: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Харків: УкрДУЗТ. 2021. 415 с.
13. Whiting, D. Rapid determination of the chloride permeability into concrete. Report No. Fhwa/RD-81/119, Portland Cement Association, NTS B No. 82140724, Aug. 1981.
14. Kangkang Tang. Stray current induced corrosion of steel fibre reinforced concrete. Cement and Concrete Research. 2017, Volume 100. P. 445-456. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.004>.
15. L. Bertolini, M. Carsana, P. Pedferri Corrosion behaviour of steel in concrete in the presence of stray current Corros. Sci., 49 (2007), pp. 1056-1068 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.048>
16. P. Vernon Stray-current corrosion control in metros Proc. Inst. Civ. Eng., 80 (1986), pp. 641-650 <https://doi.org/10.1680/iicep.1986.676>
17. Duranceau, S.J., Johnson, W.J. and Pfeiffer-Wilder, R.J. (2011), A study examining the effect of stray current on the integrity of continuous and discontinuous reinforcing bars. Experimental Techniques, 35: 53-58. <https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2010.00656.x>
18. Старосельский А.А. Электрокоррозия железобетона. Киев: Будівельник. 1978. 168 с.
19. Електричні впливи на бетон (електрообробка та захист від електрокорозії бетонів, виробів і конструкцій із них): монографія / О.А. Плугін, О.С. Борзяк, В.Б. Мартинова, О.К. Халюшев. За ред. А.А. Плугіна і М.М. Зайченка. Харків: Форт. 2013. 300 с.

20. Плугін Д.А. Розвиток теорії електрокорозії обводнених конструкцій і розробка електрокорозійностійких матеріалів і способів захисту: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Харків: УкрДАЗТ. 2014. 492 с.
21. Trykoz, L., Kamchatnaya, S., Borodin, D., Atynian, A. And Tkachenko, R. (2021), "Protection of railway infrastructure objects against electrical corrosion", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 68 No. 5, pp. 380-384. <https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2021-2483>
22. Дудін О.А. Механізм впливу змінного струму витoku й високовольтної напруги на обводнені бетонні, залізобетонні та кам'яні споруди: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Харків: УкрДАЗТ. 2012. 26 с.
23. Quraishi MA, Nayak DK, Kumar R, Kumar V (2017) Corrosion of reinforced steel in concrete and its control: an overview. *Journal of Steel Structures & Construction* 3(1):6
24. Corrosion of steel rebar in concrete induced by chloride ions under natural environments, *Construction and Building Materials*, Volume 369, 2023, 130504, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130504>.
25. J.Y. Hu, S.S. Zhang, E. Chen, W.G. Li, A review on corrosion detection and protection of existing reinforced concrete (RC) structures, *Construction and Building Materials*, Volume 325, 2022, 126718, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126718>.
26. A.M Vaysburd, P.H Emmons, How to make today's repairs durable for tomorrow — corrosion protection in concrete repair, *Construction and Building Materials*, Volume 14, Issue 4, 2000, Pages 189-197, [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00022-2](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00022-2)
27. Ervin BL, Kuchma DA, Bernhard JT, Reis H (2009) Monitoring corrosion of rebar embedded in mortar using high-frequency guided ultrasonic waves. *J Eng Mech* 135:1–19 [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2009\)135:1\(9\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0733-9399(2009)135:1(9))
28. Page, C., Treadaway, K. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. *Nature* **297**, 109–115 (1982). <https://doi.org/10.1038/297109a0>

29. <https://www.gp-radar.com/article/how-gpr-helps-to-safely-repair-steel-reinforced-concrete-bridges>
30. <https://mntransportationresearch.org/2022/12/14/estimating-corrosion-of-embedded-steel-rebars-in-bridge-structures/>
31. Agboola, O., Kupolati, K.W., Fayomi, O.S.I. *et al.* A Review on Corrosion in Concrete Structure: Inhibiting Admixtures and Their Compatibility in Concrete. *J Bio Tribo Corros* **8**, 25 (2022). <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00624-2>
32. Levchenko R., *Korozja metali*, Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim
33. O.A. Kayyali, M.N. Haque Chloride penetration and the ratio of Cl^-/OH^- in the pores of cement paste, *Cement and Concrete Research*, Volume 18, Issue 6, 1988, Pages 895-900. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90025-7).
34. G.K. Glass, N.R. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corrosion Science*, Volume 39, Issue 5, 1997, Pages 1001-1013, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00009-7).
35. Hussian SE, Al-Gahtani AS, Rasheeduzzafar E (1996) Chloride threshold for corrosion in reinforcement of concrete. *ACI Mater J* 1:534–538
36. Ueli Angst, Bernhard Elsener, Claus K. Larsen, Øystein Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete — A review, *Cement and Concrete Research*, Volume 39, Issue 12, 2009, Pages 1122-1138, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.006>.
37. Kim Anh T. Vu, Mark G. Stewart, Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models, *Structural Safety*, Volume 22, Issue 4, 2000, Pages 313-333, [https://doi.org/10.1016/S0167-4730\(00\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0167-4730(00)00018-7).
38. Cabrera JG (1996) Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. *Cem Concr Compos* 18(1):47–59
39. Rivetti ML, José da Silva AN, Nilson S, Ribeiro DV (2018) Corrosion inhibitors for reinforced concrete. In: Aliofkhazraei M (ed) *Corrosion inhibitors, principles and recent applications*. IntechOpen, London, pp 35–58

40. Аналіз впливу агресивних дій на конструкції та споруди залізниць: верхня будова колії в залізничних тунелях / А.А. Пługін, А.М. Пługін, Д.А. Пługін, О.С. Борзяк, О.О. Скорик, О.А. Конєв. *Зб. наук. праць УкрДАЗТ*. Харків: УкрДАЗТ. 2011. Вип.122. С.187–201.

41. Дослідження та розробка рекомендацій із захисту та підсилення будівель та споруд станційних комплексів, що руйнуються від спільної дії електричного струму, вібрації, ґрунтових вод: Звіт з НДР за договором №24/08–ЦТех–319/08–ЦЮ (60/2–2008). Харків: УкрДАЗТ. 2008. Етап 1. 61 с.; Етап 2. 92 с.; Етап 3. 110 с.

42. Lee H-S, Saraswathy V, Kwon S-J, Karthick S (2018) Corrosion inhibitors for reinforced concrete: a review. In: Aliofkhazraei M (ed) Corrosion inhibitors, principles and recent applications. IntechOpen, London. DOI: 10.5772/intechopen.72572

43. .G. Dai, Y. Akira, F.H. Wittmann, H. Yokota, P. Zhang Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks *Cem. Concr. Compos.*, 32 (2010), pp. 101-109 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.001>

44. Plugin A., Rucińska T., Borziak O., Pluhin O., Zhuravel V. Electrically Conductive Silicate Composite for Protection against Electrocorrosion. *Minerals*, 2023, 13, 610. <https://doi.org/10.3390/min13050610>

45. Plugin A., Borziak O., Pluhin O., Krykun O., Zhuravel V. Silicate and Portland cement based compositions for protection against electrical corrosion. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. *ce/papers* 6 (6), 1548-1554

46. Plugin, A., Borziak, O., Kaliuzhna, O., Krykun, O., & Zhuravel, V. Protection Against Electrical Corrosion of Railway Constructions by Grounded Screens from Silicate Compositions. In N. Pavlov (Ed.). *BulTrans-2022 Conference Proceedings*, Technical University of Sofia Publishing House, 2022. pp. 48-56.

47. A. Brenna, F. Bolzoni, S. Beretta, M. Ormellese, Long-term chloride-induced corrosion monitoring of reinforced concrete coated with commercial polymer-

modified mortar and polymeric coatings, *Construction and Building Materials*, Volume 48, 2013, Pages 734-744, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.099>.

48. Joseph Gnanaraj S and Vasugi K 2024 *Eng. през. Експрес* 6 032101 DOI 10.1088/2631-8695/ad5d55

49. M.M. Al-Zahrani, S.U. Al-Dulaijan, M. Ibrahim, H. Saricimen, F.M. Sharif Effect of waterproofing coatings on steel reinforcement corrosion and physical properties of concrete *Cem. Concr. Compos.*, 24 (2002), pp. 127-137 [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00033-6)

50. A.M. Aguirre-Guerrero, R.A. Robayo-Salazar, R.M. de Gutiérrez A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion *Appl. Clay Sci.*, 135 (2017), pp. 437-446 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029>

51. Kovalchuk, O., Zozulynets, V., Tomczak, A Mix design of acid resistant alkali activated materials for reconstruction of the building constructions damaged by the war. *International Journal of Conservation Science*, 2024, 15, pp. 43–52

52. Borziak, O., Zhuravel, V. An investigation into the influence of various anti-stripping agents on the water stability of asphalt concrete. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*. 2023. № 2, С. 70-74 <https://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/42671>

53. Büchler M, (2005) Corrosion inhibitors for reinforced concrete. In: Böhni H (ed) *Corrosion in reinforced concrete structures*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge

54. Saikia, Nabajyoti, and Jorge de Brito. "Use of industrial waste and municipality solid waste as aggregate, filler or fiber in cement mortar and concrete." *Adv. Mater. Sci. Res* 3 (2009): 65-116.

55. Meddah, M.S., Lmbachiya, M.C. and Dhir, R.K. (2014) Potential Use of Binary and Composite Limestone Cements in Concrete Production. *Construction and Building Materials*, 58, 193-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012>

56. Blikharsky, Z.; Markiv, T.; Turba, Y.; Hunyak, O.; Blikharsky, Y.; Selejdak, J. Mechanical and Fracture Properties of Air-Entrained FRC Containing Zeolitic Tuff. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 9164. <https://doi.org/10.3390/app13169164>
57. Abramowicz M., Plugin A., Borziak O., Zhuravel V. Concrete for reconstruction of structures. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. *ce/papers* 6 (6), 1425-1428
58. Trykoz, L. (2024) “Effect of treatment types of recycled concrete aggregates on the properties of concrete”, *Budownictwo i Architektura*, 23(3), pp. 129–137. doi: 10.35784/bud-arch.6318.
59. Seung-Woo Pack, Min-Sun Jung, Ha-Won Song, Sang-Hyo Kim and Ki Yong Ann 2010 *Cem. and Concr. Res.* 40(2) pp 302–312
60. Rui He, Chuanqing Fu, Hongyan Ma, Hailong Ye and Xianyu Jin 2020 *J. of Mater. in Civil Eng.* 32(8) 04020211
61. Yunping Xi and Zdeněk P. Bažant 1999 *J. of Mater. in Civil Eng.* 11(1) pp 58–65
62. Zheng J J and Zhou X Z 2007 *Mater. and Struct.* 40(7) pp 693–701
63. Cherif R., El Almine Hamami A., Ait-Mokhtar A., Bosschaerts W., Thermodynamic equilibria-based modelling of reactive chloride transport in blended cementitious materials. *Cement and Concrete Research.* 2022, 156, 106770. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106770>.
64. Blikharsky, Z.; Sobol, K.; Markiv, T.; Selejdak, J. Properties of Concretes Incorporating Recycling Waste and Corrosion Susceptibility of Reinforcing Steel Bars. *Materials* **2021**, *14*, 2638. <https://doi.org/10.3390/ma14102638>
65. Kropyvnytska T., Sanytsky M. Nanomodified alkali activated composite cements with high early strength. International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (ISSES 2019), Szczecin, Poland. P. 49.
66. Кропивницька Т.П. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Львів. 2020. 452 с.

67. Суханевич М. В. Наукові засади отримання гідроізоляційних розчинів на основі цементних композицій, модифікованих вуглецевими нанодобавками : автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.23.05 / КНУБА. Київ, 2020. 42 с.
68. Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Львів: НУ «Львівська політехніка». 2019. 432 с.
69. Carmen Andrade, Renata Buják, Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion, *Cement and Concrete Research*, Volume 53, 2013, ages 59-67, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.004>.
70. Borziak O., Rucińska T., Zhuravel V. The influence of carbonate additives on the formation of the structure of cement stone. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.167-168
71. Balonis M., Lothenbach B., Le Saout G., Glasser F. P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*. 2010, Tom 40, Numer 7, 1009- 1022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461000058X?via%3Dihub>
72. C.L. Page, Ø. Vennesland Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes *Mater. Struct.*, 16 (91) (1983), pp. 19-25
73. U.A. Birnin-Yauri, F.P. Glasser Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding *Cem. Concr. Res.*, 28 (1998), pp. 1713-1723
74. M.D.A. Thomas, R.D. Hooton, A. Scott, H. Zibara, The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, Volume 42, Issue 1, 2012, Pages 1-7, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>.
75. Zhijian Chen and Hailong Ye. Influence of metakaolin and limestone on chloride binding of slag activated by mixed magnesium oxide and sodium hydroxide.

Cem. and Concr. Compos. 2022, 127, 104397.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104397>

76. Chepurna S., Borziak O., Zubenko S. Concretes, Modified by the Addition of HighDiffused Chalk, for Small Architectural Forms. MSF. 2019, 968, 82–8.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.82>

77. Glass G K and Buenfeld N R 2000 Corrosion Science 42(2) pp 329–344

78. De Weerd K 2021 Mater. Struct. 54 214

79. Poteraş G, Moncea MA, Panait M (2014) Researches regarding marine environment corrosion on coastal structures. Turk J Fish Aquat Sci 14:965–971 https://www.trjfas.org/uploads/pdf_39.pdf

80. Borziak O., Zhuravel V., Hudymenko M. The influence of chloride ion diffusion on the structure of cement composites containing carbonate additives. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2024, 1376, 012023. DOI 10.1088/1755-1315/1376/1/012023

81. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Chloride binding in portland cement systems with carbonate additives. Збірник тез доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Структурутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій» 27-28 квітня 2023 р. в м. Одеса. ОДАБА, 2023. С. 49-51.

82. Kępnia M., Woyciechowski P., Łukowski P., Kuźniak J., Kobyłka R. The Durability of Concrete Modified by Waste Limestone Powder in the Chemically Aggressive Environment. Materials. 2019, 12, 1693.
<https://doi.org/10.3390/ma12101693>

83. Ngala V. T. and Page C. L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. Cem. and Concr. Res. 1997, 27(7), 995–1007. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884697001026>

84. Yaoling Luo, Chong Wang, Chaoqun Luo, Qian Huang, Shupin Wang, Xiaoqin Peng, Effect of electrical field on TSA failure of cement-based materials, Cement and Concrete Research, Volume 90, 2016, Pages 19-26,
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.011>.

85. Zheng Fang, Chong Wang, Haoyue Hu, Shuai Zhou, Yaoling Luo, Effect of electrical field on the stability of hydration products of cement paste in different liquid media, *Construction and Building Materials*, Volume 359, 2022, 129489, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129489>.
86. Kim M., Yang E., Yi S., *Construction and Building Materials*, *Rocznik 41*, kwiecień 2013, str. 293-245
87. Real L.V., Oliviera D.R.B., Soares T., Medeiros M.H.F., AgNO₃ spray method for measurement of chloride penetration: the state of art. *Rev. ALCONPAT* [online]. 2015, vol.5, n.2, pp.151-161. ISSN 2007-6835.
88. Fuqiang He; Caijun Shi; Qiang Yuan; Xiaopeng An; Baihui Tong (2011) *Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO₃ colorimetric measurement*. *Cement and Concrete Research*, 41(11), pp. 1095-1103
89. <https://www.cemex.pl/cem-i-42-5-r>
90. <https://www.cemex.pl/vertua-plus-cem-ii-a-ll-42-5-r-na>
91. <https://www.ifcem.if.ua/portlandtsement-pts-ii-a-p-500r-n/>
92. <https://cemark.ua/cement-u-mishkah/shvidkiy>
93. Кропивницька, Т. П., Саницький, М. А., & Гев'юк, І. М. (2013). Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного. *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Теорія і практика будівництва*, (755), 214-220.
94. Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$. *Cement and Concrete Research*. 2007. 37: p. 1379-1410
95. Костюк Т.А. Спрямоване формування структури цементних композитів для гідроізоляції: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Харків: УкрДУЗТ. 2015. 35 с.
96. Balonis M. The Influence of Inorganic Chemical Accelerators and Corrosion Inhibitors on the Mineralogy of Hydrated Portland Cement Systems: A Thesis presented for the degree of PhD. Aberdeen: University of Aberdeen. 2010. 294 p.

97. Борзяк О.С., Чепурна С.М. Гідратація портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2018. Вип. 175. С. 110–117
98. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 406 с.
99. J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, Interaction of chloride and C S H, *Cement and Concrete Research*, Volume 20, Issue 6, 1990, Pages 875-883, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90049-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90049-4)
100. Ушеров-Маршак, А. В. (2002). Калориметрия цемента и бетона. *Харьков Факт*.
101. 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
102. Чепурна, С. М. Бетон підвищеною водонепроникністю та корозійною стійкістю з добавкою високодисперсної крейди : дис. ... канд. техн. наук : УкрДУЗТ, 2018. 202 с.
103. Dmytro Plugin, Sergii Panchenko, Oleksii Dudin, Sergii Zmii, Vladyslava Zinchenko, Maryna Sukhanevych; A mechanism of the influence of the electrosurface properties of the cement hydration products on the diffusion coefficient of calcium cations. *AIP Conf. Proc.* 31 May 2023; 2684 (1): 040020. <https://doi.org/10.1063/5.0120070>
104. Plugin Dmytro, Panchenko Sergii, Dudin Oleksii, Zmii Sergii, Zinchenko Vladyslava, Sukhanevych Maryna. A mechanism of the influence of the electrosurface properties of the cement hydration products on the diffusion coefficient of calcium cations. *AIP Conf. Proc.* 31 May 2023; 2684 (1): 040020. <https://doi.org/10.1063/5.0120070>
105. Plugin A., Borziak O., Nykytynskyi A., Zhyhlo A., Zhuravel V. Correlation between crystallographic characteristics (according to the X-ray structural analysis data) and electrosurface mineral potentials. *AIP Conference Proceedings*, 2023, 2684, 040019. DOI 10.1063/5.0120005

106. Плугін А.А., Борзяк О.С., Никитинський А.В., Жигло А.А., Журавель В.В. Взаємозв'язок кристалографічних характеристик (за даними рентгеноструктурного аналізу) і електроповерхневих потенціалів мінералів. Тези доповідей 9-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 17-19 листопада 2021 р., Харків. УкрДУЗТ, 2021. С. 251.

107. Борзяк О. С., Журавель В. В. Пенетрація хлорид-іонів із водних розчинів у цементні матеріали. Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. 2024. № 210, С. 78-86
<https://doi.org/10.18664/1994-7852.210.2024.320834>

108. Журавель В.В. Дослідження пенетрації хлорид-іонів в структурі цементних композитів з водних розчинів під впливом електричного поля. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.172-173

109. Borziak, O., Zhuravel, V., Hudymenko, M. The influence of chloride ion diffusion on the structure of cement composites containing carbonate additives. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2024, 1376(1), 012023. DOI 10.1088/1755-1315/1376/1/012023

110. Кузнецов Ю.Д., Заславский И.Н. Обеспечение долговечности железобетонных конструкций при реконструкции промышленных предприятий.- Киев: Будівельник, 1985.- 113 с.

111. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н.Алексеев, Ф.М.Иванов, С.Модры, П.Шисль.- М.: Стройиздат, 1990.- 320 с.

112. Иванов Ф.М. О моделировании процессов коррозии бетона // Бетон и железобетон.-1982.- №7.- С.45-46.

113. Полак А.Ф. // Бетон и железобетон.- 1987. - № 12.

114. Минас А.И. Результаты изучения солевой формы физической коррозии строительных материалов // Тр. Каз. филиала АСИА СССР.- Алма-Ата, 1960.- С6.24

115. Kevin D. Ingram, Kenneth E. Daugherty. A review of limestone additions to Portland cement and concrete. *Cement and Concrete Composites*. 1991, Volume 13, Issue 3, Pages 165-170. [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(91\)90016-B](https://doi.org/10.1016/0958-9465(91)90016-B)
116. Angst U., Elsener B., Larsen MK, Vennesland., *Cement and Concrete Research*, 39/12, 2009, p. 1122-1138
117. Alonso C., Andrade C., Castellote M., Castro P., *Cement and Concrete Research*, 30/7, 2000, p. 1047-1055
118. Гудименко М.С., Журавель В.В., Борзяк О.С., Шабанова Г.М. Методи дослідження спільної дії агресивних водних середовищ та електричного струму на цементні композитні матеріали. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.170-172
119. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Investigation of the diffusion of chloride ions in blended cement pastes. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. *ce/papers* 6 (6), 1265-1268
120. Saito H., Nakane S. Comparison between diffusion test and electrochemical acceleration test for leaching degradation of cement hydration products. *ACI Mater J*, 96 (2) (1999), pp. 208-211
121. Saito H., Deguchi A. Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method. *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 11, 2000, pp. 1815-1825. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00377-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00377-X)
122. Luo Y., Wang C., Luo C., Huang Q., Wang S., Peng X. Effect of electrical field on TSA failure of cement-based materials *Cement and Concrete Research* 90 (2016) pp. 19-26
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000888461630165X?via%3Dihub>
123. Huang Q., Liu H., Wang Q., Shan Y., Tang D., Zhang Z., Zhu X. Electric field-induced deterioration of cement mortars owing to calcium leaching.

Developments in the Built Environment, 17, 2024, 100303.
<https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100303>

124. Плуґін Д. А. Розвиток теорії електрокорозії обводнених конструкцій і розробка електрокорозійностійких матеріалів і способів захисту : автореф. дис. ...д-ра техн. наук : 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби / Дмитро Артурович Плуґін ; Укр. держ. акад. залізн. трансп. - Харків, 2014. - 47 с.

125. Plugin A.A., Zhu W., Murygin M.A., Plugin D.A. & Murygina N.O. New research methods of electro-corrosion processes in concrete structures, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 1376 (2024) 012018

126. K. De Weerd, B. Lothenbach, M.R. Geiker, Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar, Cement and Concrete Research, Volume 115, 2019, Pages 80-89,
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.014>.

127. M. Sosa, T. Pérez-López, J. Reyes, F. Corvo, R. Camacho-Chab, P. Quintana, D. Aguilar, Influence of the Marine Environment on Reinforced Concrete Degradation Depending on Exposure Conditions, International Journal of Electrochemical Science, Volume 6, Issue 12, 2011, Pages 6300-6318,
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19682-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19682-9).

128. Плуґин, А.А. Совершенствование состава и структуры бетона с учетом электроповерхностных свойств его составляющих для повышения прочности и стойкости изделий кольцевого сечения: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Харьков: ХИСИ. 1994. 245 с.

129. Шаскольская, М.П. Кристаллография. Москва: Высш. Школа. 1976. 392 с.

130. Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону: Пат.62613 UA: МПК 7C04B28/12 №2003043396; заяв.15.04.2003., опубл. 15.06.2005, Бюл.№6

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

1. Plugin A., Rucińska T., Borziak O., Pluhin O., Zhuravel V. Electrically Conductive Silicate Composite for Protection against Electrocorrosion. *Minerals*, 2023, 13, 610. <https://doi.org/10.3390/min13050610>
2. Borziak, O., Zhuravel, V. An investigation into the influence of various anti-stripping agents on the water stability of asphalt concrete. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*. 2023. № 2, С. 70-74 <https://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/42671>
3. Борзяк О. С., Журавель В. В. Пенетрація хлорид-іонів із водних розчинів у цементні матеріали. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2024. № 210, С. 78-86 <https://doi.org/10.18664/1994-7852.210.2024.320834>
4. Borziak, O., Zhuravel, V., Hudymenko, M. The influence of chloride ion diffusion on the structure of cement composites containing carbonate additives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2024, 1376(1), 012023. DOI 10.1088/1755-1315/1376/1/012023
5. Plugin A., Borziak O., Nykitynskyi A., Zhyhlo A., Zhuravel V. Correlation between crystallographic characteristics (according to the X-ray structural analysis data) and electrosurface mineral potentials. *AIP Conference Proceedings*, 2023, 2684, 040019. DOI 10.1063/5.0120005

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Borziak O., Rucińska T., Zhuravel V. The influence of carbonate additives on the formation of the structure of cement stone. *Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.167-168*

7. Гудименко М.С., Журавель В.В., Борзяк О.С., Шабанова Г.М. Методи дослідження спільної дії агресивних водних середовищ та електричного струму на цементні композитні матеріали. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.170-172

8. Журавель В.В. Дослідження penetрації хлорид-іонів в структурі цементних композитів з водних розчинів під впливом електричного поля. Тези доповідей 10-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 р., Харків. УкрДУЗТ, 2024. С.172-173

9. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Investigation of the diffusion of chloride ions in blended cement pastes. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1265-1268

10. Abramowicz M., Plugin A., Borziak O., Zhuravel V. Concrete for reconstruction of structures. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1425-1428

11. Plugin A., Borziak O., Pluhin O., Krykun O., Zhuravel V. Silicate and Portland cement based compositions for protection against electrical corrosion. 21st International Building Materials Conference ibausil in Weimar, Germany from September 13-15, 2023. ce/papers 6 (6), 1548-1554

12. Zhuravel V., Rucińska T., Borziak O. Chloride binding in portland cement systems with carbonate additives. Збірник тез доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Структурутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій» 27-28 квітня 2023 р. в м. Одеса. ОДАБА, 2023. С. 49-51.

13. Plugin, A., Borziak, O., Kaliuzhna, O., Krykun, O., & Zhuravel, V. Protection Against Electrical Corrosion of Railway Constructions by Grounded

Screens from Silicate Compositions. In N. Pavlov (Ed.). BulTrans-2022 Conference Proceedings, Technical University of Sofia Publishing House, 2022. pp. 48-56.

14. Пługін А.А., Борзяк О.С., Никитинський А.В., Жигло А.А., Журавель В.В. Взаємозв'язок кристалографічних характеристик (за даними рентгеноструктурного аналізу) і електроповерхневих потенціалів мінералів. Тези доповідей 9-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 17-19 листопада 2021 р., Харків. УкрДУЗТ, 2021. С. 251.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зам. директора ТОВ "Будівельні
технології України"« 2025 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
"БЕТОНИ І РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ЗІ
ЗНИЖЕНОЮ ПРОНИКНІСТЮ ДЛЯ ХЛОРИД-ІОНІВ
ДЛЯ ТРАНСПОРТНИХ СПОРУД"

м. Харків

12.02.2025

Ми, що підписалися нижче:

– від ТОВ "Будівельні технології України", зам. директора Рамазан АЛГАСВ;
– від кафедри будівельні матеріали, конструкцій та споруд Українського
державного університету залізничного транспорту (УкрДУЗТ) – завідувач
кафедри д.т.н., проф. Дмитро ПЛУГІН, д.т.н., доцент Ольга БОРЗЯК,
аспірант Віталій ЖУРАВЕЛЬ – представники авторського колективу
розробленої технології;

склали цей акт про те, що за станом на 12.02.2025 компанією ТОВ
"Будівельні технології України" розглянуто і прийнято для впровадження від
Українського державного університету залізничного транспорту «Спосіб
поточного ремонту конструкцій мостів з рейковим електротранспортом
цементними композиційними матеріалами стійкими до проникнення хлорид-
іонів».

Зазначений «Спосіб ремонту...» розроблено у складі госпдоговірних і
держбюджетних науково-дослідних робіт УкрДУЗТ і дисертаційного
дослідження аспіранта Віталія ЖУРАВЛЯ.

Згідно із зазначеним «Способом ремонту» на 2025 р. заплановано поточний
ремонт мостових конструкцій з рейковим електротранспортом згідно
планових робіт та дефектних актів.

Впровадження розробленого способу поточного ремонту конструкцій мостів з рейковим електротранспортом цементними композиційними матеріалами стійкими до проникнення хлорид-іонів забезпечить соціально-економічний ефект за рахунок збільшення міжремонтного періоду з 5–15 до 7–25 років, збільшення довговічності конструкцій в цілому з 5–15 до 20–40 років.

Від ТОВ "Будівельні технології
України":

  **Рамазан АЛГАСВ**

Від УкрДУЗТ:

 **Дмитро ПЛУГІН**
 **Ольга БОРЗЯК**
 **Віталій ЖУРАВЕЛЬ**

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з науково-педагогічної роботи
Українського державного університету
залізничного транспорту

Владислав ПАНЧЕНКО

_____ 2025 р.

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора філософії ЖУРАВЛЯ Віталія Вікторовича
«Бетони і розчини на основі портландцементу зі зниженою
проникністю для хлорид-іонів для транспортних споруд»

Результати дисертаційного дослідження Віталія ЖУРАВЛЯ використані у навчальному процесі за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами всіх освітніх рівнів «Промислове та цивільне будівництво» в курсах: «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів конструкцій та споруд», «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними та мінеральними добавками і полімерами», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», «Відновлення експлуатаційних властивостей, захист конструкцій та споруд», у дипломному проектуванні.

Результати дисертаційного дослідження Віталія ЖУРАВЛЯ використані у науково-дослідних роботах «Теоретичні та експериментальні основи визначення, прогнозування та забезпечення несучої здатності та довговічності транспортних споруд в умовах агресивних впливів» (2019-2021, ДР№ 0119U100295); «Розвиток теоретичних основ і експериментальна перевірка нових ефективних способів підвищення несучої здатності та водонепроникності ґрунтів земляного полотна залізниць» (2020-2022, ДР№ 0120U102065); «Теоретичні та експериментальні основи створення композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих для захисту від електрокорозії і ремонту споруд залізничного транспорту» (2022-2023, ДР№ 0122U002125), що виконувалась УкрДУЗТ у 2019–23 рр. за кошти державного бюджету України.

Завідувач кафедри будівельних матеріалів,
конструкцій та споруд,
д.т.н., професор

Дмитро ПЛУГІН