

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.П. ОГАРЕВА»

На правах рукописи

АЛЬ ДУЛАЙМИ САЛМАН ДАВУД САЛМАН

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ БЕТОНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук профессор
Ерофеев Владимир Трофимович

МОСКВА – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СИМВОЛОВ И СОКРАЩЕНИЙ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СОСТАВЫ И СВОЙСТВА БЕТОНОВ, ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ПОВРЕЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, СПОСОБЫ ИХ РЕМОНТА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	20
1.1 Структурообразование бетонов и других цементных композитов	20
1.2 Составы и физико-механические свойства бетонов.....	28
1.3 Долговечность бетонных и железобетонных конструкций.....	37
1.4 Восстановление и усиление железобетонных конструкций, повышение надежности зданий и сооружений	43
1.4.1 Улучшение эксплуатационных свойств железобетонных конструкций путем обработки их поверхности активными средами и пропитки инъекционными составами	43
1.4.2 Усиление железобетонных конструкций методом укладки или приклеивания дополнительных слоев из раствора и бетона, композитных или металлических материалов	49
1.4.3 Интеллектуальные композиты и их использование для получения самовосстанавливающихся бетонов.....	54
1.4.4 Получение самовосстанавливающихся бетонов путем внесения микробиологической добавки в минеральные вяжущие	56
1.4.4.1 Обработка с целью устранения трещин	56
1.4.4.2 Повышение прочности бетона на сжатие и улучшение других механических характеристик.....	57
1.4.4.3 Снижение проницаемости бетона	59
1.4.4.4 Уменьшение водопоглощения бетона	60
1.4.4.5 Уменьшение коррозионного разрушения армированного бетона	61
1.4.4.6 Классификация материалов в зависимости от их поведения в процессе самовосстановления.....	61
1.5 Заключение по обзорной главе и перспективы изучения самовосстанавливающегося бетона	62
1.6 Выводы по главе 1	63
2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	65
2.1 Цель исследований	65
2.2 Применяемые материалы для исследований	66
2.2.1 Параметры цементной смеси	67
2.2.1.1 Цемент	67
2.2.1.2 Зола-унос	67

2.2.1.3 Мелкий заполнитель	68
2.2.1.4 Добавки	68
2.2.1.5 Волокно из поливинилового спирта	69
2.2.2 Используемые для формирования бетонов бактерии, материа- лы и вещества	69
2.2.2.1 Бактерии	69
2.2.2.2 Материалы-носители	70
2.2.2.3 Минеральная питательная среда	72
2.2.2.4 Другие химические реактивы	72
2.3 Этапы исследований	72
2.3.1 Первый этап. Культивирование бактерий и тестирование на выживание	73
2.3.1.1 Культивирование бактерий	73
2.3.1.2 Устойчивость бактерий к высокой температуре и щелочно- сти среды	74
2.3.1.3 Способность бактерий вырабатывать минеральное вещество	75
2.3.2 Второй этап. Испытание уреолитической активности бактерий	75
2.3.2.1 Построение калибровочной кривой	75
2.3.2.2 Условия роста и бактерии	76
2.3.2.3 Активность иммобилизованных бактерий в среде с нейтральным и высоким рН	76
2.3.2.4 Анализ $\text{NH}_4\text{-N}$ методом Несслера	77
2.3.3 Третий этап. Исследование влияния добавок восстанавлива- ющего средства на процесс самовосстановления. Измерение прочности на сжатие кубиков из цементного раствора	78
2.3.3.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе бактерий	78
2.3.3.2 Подготовка образцов цементного раствора	79
2.3.3.3 Влияние процесса самовосстановления на прочность при сжатии	80
2.3.4 Четвертый этап. Исследование процесса самовосстановле- ния бетонов.....	81
2.3.4.1 Испытания на изгиб и измерения скорости ультразвуко- вого импульса.....	81
2.3.4.2 Исследование влияния процесса самовосстановления на регенерацию прочности по результатам испытания на изгиб с приложе- нием сосредоточенной нагрузки в четырех точках.....	82
2.3.4.3 Влияние процесса самовосстановления на измерения ско- рости ультразвукового импульса.....	83
2.3.4.4 Влияние процесса самовосстановления на проницае- мость.....	83
2.3.4.5 Определение сорбционной активности образца.....	84
2.3.4.6 Экспресс-испытание проницаемости хлорид-ионов	85

2.3.4.7 Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа	87
2.3.5 Пятый этап. Исследование самовосстановления модифицированных цементных композитов	88
2.3.5.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе бактерий	89
2.3.5.2 Подбор состава модифицированных цементных композитов	89
2.3.5.3 Процедура смешивания и приготовления образцов	90
2.4 Методы исследований	91
2.4.1 Испытание на сжатие и изгиб	91
2.4.2 Методы создания трещин в бетоне	92
2.4.3 Методы испытания и визуального отображения процесса самовосстановления	93
2.4.4 Планирование и анализ экспериментов	95
2.4.5 Численное моделирование механизма самовосстановления.....	98
2.5 Выводы по главе 2.....	99
3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БЕТОНОВ	100
3.1 Характеристика и условия самовосстановления.....	100
3.2 Биологические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий	106
3.2.1 Биологические процессы, протекающие при осаждении выростов микроорганизмами кальцита.....	106
3.2.2 Бактерии для самовосстанавливающихся бетонов	108
3.2.3 Материалы-носители	111
3.3 Химические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий	112
3.4 Выводы по главе 3	117
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	119
4.1 Введение	119
4.2 Культивирование бактерий и тестирование их выживаемости (первый этап).....	119
4.2.1 Анализ роста бактерий и спорообразующей способности.....	119
4.2.2 Определение количества спор, устойчивых к воздействию высоких температур и pH	121
4.2.3 Образование бактериями кристаллов	121
4.3 Исследование уреолитической активности бактерий (второй этап).....	121
4.4 Изучение влияния восстанавливающих средств на процесс самовосстановления на основе испытания прочности на сжатие кубиков из цементного раствора (третий этап).....	124
4.4.1 Влияние добавок питательных веществ на прочность на сжа-	

тие кубиков из цементного раствора	124
4.4.2 Влияние различной концентрации бактерий на прочность при сжатии кубиков цементного раствора	125
4.4.3 Влияние бактерий на прочность при сжатии фиброармированного цементного раствора	129
4.5 Исследование процесса самовосстановления бетона (четвертый этап)	131
4.5.1 Влияние инициированного бактериями процесса самовосстановления бетона на его сорбционные свойства и водопоглощение	131
4.5.2 Влияние инициированной бактериями способности к самовосстановлению на быструю проникающую способность хлоридов	141
4.5.3 Количественная оценка самовосстановления, основанная на изменении прочности на изгиб образца из фиброармированного цементного раствора	144
4.5.4 Количественная оценка самовосстановления, основанная на скорости ультразвукового импульса.....	149
4.5.5 Фотоснимки, наглядно изображающие процесс самовосстановления	151
4.5.6 Характеристика процесса самовосстановления, основанная на результатах исследования методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.....	152
4.5.6.1 Исследование поверхности трещин методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии	152
4.5.6.2 Анализ внутренней области трещины методом растровой электронной микроскопии	161
4.5.6.3 Свойства микроструктуры матрицы обычного цементного раствора с содержанием бактерий и без них	163
4.5.7 Исследование образцов цементного раствора методом рентгеноструктурного анализа.....	165
4.6 Исследование эффективности самовосстановления бетонов, модифицированных микробиологической добавкой (пятый этап)	170
4.6.1 Процесс самовосстановления с точки зрения возобновления прочности на сжатие кубиков из ЕСС-смесей	171
4.6.2 Процесс самовосстановления с точки зрения возобновления прочности на изгиб ЕСС-смеси	171
4.6.3 Количественная оценка процесса самовосстановления модифицированного цементного композита на основании измерения скорости ультразвукового импульса	177
4.6.4 Наглядное представление заживления трещин в ЕСС-материалах	178
4.6.5 Результаты исследований, выполненных методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.....	281
4.6.6 Рентгеноструктурный анализ	186

4.7 Выводы по главе 4	188
5 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СА- МОВОСТАНОВЛЕНИЯ	190
5.1 Введение	190
5.2 Моделирование прочности на сжатие образца из обычного це- ментного раствора с разной концентрацией бактерий	191
5.2.1 Значимые термины и их определения	192
5.2.2 Прочность на сжатие, основанная на полнофакторном плани- ровании эксперимента	193
5.2.3 Регрессионная модель прочности на сжатие	199
5.2.4 Оценка качества предлагаемой статистической модели.....	199
5.2.4.1 Проверка предлагаемой модели с использованием суще- ствующих данных	199
5.2.4.2 Проверка модели с использованием численного примера..	201
5.3 Моделирование процесса самовосстановления образца из фибро- армированного цементного раствора в присутствии инкорпорированных бактерий	202
5.3.1 Полнофакторное планирование эксперимента	203
5.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом является значение проникающе способности хлоридов.....	205
5.3.2.1 Регрессионная модель средних значений проникающей способности хлоридов.....	209
5.3.3 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом являются средние значения первичной сорбционной способности.....	210
5.3.3.1 Регрессионная модель средней сорбционной способности	213
5.3.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда от- кликом является среднее значением скорости ультразвукового импульса	213
5.3.3.3 Регрессионная модель среднего значения скорости ульт- развукового импульса.....	218
5.3.4 Результаты статистического анализа в случае, когда отклик представляет среднюю прочность на сжатие.....	218
5.3.4.1 Регрессионная модель средней прочности на сжатие	222
5.3.5 Валидация предлагаемой модели	223
5.3.5.1 Верификация предлагаемой модели с использованием существующих данных	223
5.3.5.2 Иллюстрация моделей на числовых примерах.....	229
5.4 Выводы по главе 5	231
6 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ БЕТО- НОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДО- БАВКОЙ И ИХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВ- НОСТЬ	233

6.1 Рекомендуемые составы самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой для производственного внедрения	233
6.2 Технологическая схема получения самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой.....	235
6.3 Технология приготовления восстанавливающего средства на основе бактерий	237
6.4 Технология изготовления самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой	238
6.5 Сведения о внедрении результатов диссертационного исследования	239
6.6 Техничко-экономическая эффективность результатов исследований	239
6.6.1 Определение суммы затрат на производство самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой.....	239
6.6.2 Снижение стоимости самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой за счет использования золы-уноса теплоэлектростанций.....	240
6.6.3 Расчет экономического эффекта за счет повышения долговечности железобетонных конструкций из самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой	244
6.7 Выводы по главе 6.....	246
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	247
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	255
Приложение А	282
Приложение Б	293
Приложение В	299
Приложение Г	302

СПИСОК СИМВОЛОВ И СОКРАЩЕНИЙ

DE – диатомитовая земля
DIC – концентрация растворенного неорганического углерода
IAP – коэффициент активности продукта реакции
MCP – осаденик карбоната, под действием микроорганизмов
MICP – осаждение кальцита, выработанного микроорганизмами
SP – суперпластификатор
DOE – метод планирования и анализа экспериментов
FRS – фибробетон
SCC – самоуплотняющийся бетон
HRWRA – высококонцентрированные водопоглощающие добавки
ANOVA – дисперсионный анализ
LWSCC – легкий самоуплотняющийся бетон
ESH – пористый сланцевый заполнитель
PVA – поливиниловый спирт
ECC – модифицированный цементный композит
UPV – скорость ультразвукового импульса
SEM – сканирующая электронная микроскопия
EDS – энергодисперсионная спектроскопия
XRD – рентгеноструктурный анализ
FA – зола-унос
RSP – проникающая способность хлоридов
XEDS – химическая EDS
ESEM – экологическая SEM
SMA – сплав с памятью формы
BES – обратные рассеянные электронные изображения
DIC – растворенный неорганический углерод
AMM – растворенный неорганический аммоний

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время бетон является основным строительным материалом, используемым при строительстве зданий и сооружений различного назначения. По мнению специалистов, он останется таковым еще на многие годы. Мировой объем производства бетонов составляет около 8 млрд м³ в год. В этой связи важнейшими задачами современной строительной отрасли являются разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий, предусматривающих получение долговечных бетонов и строительных изделий на их основе.

Проблема получения высококачественных бетонов и других цементных композитов успешно решается путем оптимизации их состава, активации компонентов бетонных смесей, модифицирования структуры материалов комплексными добавками различного функционального назначения. Однако очень часто во время эксплуатации бетонные изделия, железобетонные конструкции подвергаются растрескиванию, что приводит к ухудшению их качества и сокращению ожидаемого срока эксплуатации. Трещины могут возникать как от силовых нагрузок, так и от неблагоприятных условий окружающей среды, ошибок конструирования и т.д. Для продления службы конструкций крайне важно свести к минимуму распространение в бетоне трещин. В этой связи существует насущный экономический стимул для разработки бетона, способного самостоятельно восстанавливать и устранять повреждения.

Как правило, обслуживание и ремонт железобетонных конструкций с помощью полимерных, металлических и других материалов влекут за собой значительные расходы.

Известно, что животные и растения обладают естественной способностью за относительно короткий промежуток времени самостоятельно залечивать небольшие телесные повреждения без какого-либо внешнего воздей-

ствия. Такая же картина наблюдается в старых конструкциях – трещины небольших размеров самоустраняются в результате повторной кристаллизации кальцита. Опыт показывает, что во время эксплуатации железобетонные конструкции имеют и значительные повреждения в виде трещин больших размеров, которые не могут самозалечиваться без активизации процессов, что приводит к ухудшению их качества и сокращению ожидаемого срока эксплуатации.

Ранее полученные данные свидетельствуют о том, что самовосстановление бетона может быть достигнуто путем введения в бетонную матрицу бактерий. Несмотря на то, что ряд исследователей проводили эксперименты с различными видами бактерий, еще предстоит точно идентифицировать идеальное сочетание таких факторов, как виды бактерий, типы минерального субстрата, типы материалов-носителей и количество каждого из этих компонентов для качественного прорыва в решении проблемы получения самовосстанавливающихся бетонов и железобетонных конструкций.

В настоящей работе приводятся результаты исследования по разработке технологии получения материалов с биодобавками, изучения процесса устранения трещин в бетоне и установлении физико-технических свойств бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и восстановленных материалов.

Степень разработанности избранной темы

В качестве способов, повышающих прочность и другие свойства бетонов, рассматриваются различные технологические и рецептурные приемы.

На эволюционном пути улучшения качества бетона, повышения его прочности были прорывные технологии, связанные с разработкой высокоэффективных способов изготовления бетонов и других цементных композитов за счет внедрения эффективных методов уплотнения и применения пластификаторов, в создание которых большой вклад внесли И. М. Грушко, Б. В. Гусев, В. И. Соломатов, Э. Фрейсине, М. Н. Ахвердов, А. А. Афанасьев,

Н. Б. Урьев, П. Г. Комохов, С. М. Мчедлов-Петросян, Ю. М. Баженов, П. А. Ребиндер, В. Г. Батраков, В. Б. Ратинов, А. В. Ушеров-Маршак, В. С. Рамачандран, Б. Р. Фаликман, М. Коллепарди, Р. Кондо, Д. Рой, К. Хатторн, М. Даймон и др.

Основой создания высококачественных бетонов нового поколения служат суперпластификаторы третьего поколения в сочетании с новой рецептурой сухих компонентов, взаимно усиливающих друг друга при превращении геля в золь. Современные высококачественные бетоны имеют большой спектр различных характеристик: это высокопрочные и ультравысокопрочные бетоны, самоуплотняющиеся, самонивелирующиеся, высококоррозионно-стойкие, реакционно-порошковые, в том числе дисперсно-армированные, бетоны, удовлетворяющие высоким требованиям прочности на сжатие и растяжение.

Над созданием бетонов нового поколения с помощью различных методов активации составляющих компонентов, введения порошковой и тонкодисперсной фазы работали В. И. Калашников, С. С. Каприелов, В. И. Соломатов, В. И. Классен, В. Т. Ерофеев, Ю. В. Пухаренко, Е. М. Чернышов, В. Г. Хозин, Г. И. Яковлев, С. В. Федосов, Е. В. Королев, В. С. Лесовик, В. В. Строкова, А.П. Федорцов, У. Людвиг, А. В. Шейнфельд, Р. Aitchin, M. Cheurexu, E. G. Deharrard, V. Mechtherine, P. T. Santhosh, M. Schmidt, P. Kleingelhöfer, D. Frank, K. Fridemann, P. Richard, M. Chentern, P. Y. Blais, C. Danrioc, A. S. Belardi, K. K. Sideris, E. Guneyisi, M. Fenollera, L. Garcia, P. Richard, G. Edward, M. Buil и др.

Большинство бетонов и других цементных композитов подвергаются воздействию статических и динамических нагрузок, а также различных агрессивных факторов. Исследованию долговечности бетонов и разработке способов ее повышения в этих условиях посвящены работы В. М. Бондаренко, И. Г. Овчинникова, Е. А. Гузеева, О. Г. Ржаницина, В. П. Цернанта, В. И. Соломатова, Ю. М. Баженова, С. В. Федосова, В. П. Селяева,

О. В. Старцева, Е. Н. Каблова, В.Т. Ерофеева, Л. М. Добщица, В. М. Латыпова, В. И. Римшина, В. И. Кондращенко, В. И. Бабушкина, В. Ф. Степановой, А. Ф. Полака, В. Б. Ратинова, Ф. М. Иванова, А. Ф. Алексеева, Б. В. Гусева, Н. К. Розенталя, Г. С. Рояка, А. Е. Шейкина, П. Г. Комохова, В. М. Москвина, В. Ф. Смирнова, С. Н. Леоновича, А. П. Федорцова, A. Alum, S. I. Pirt, R. T. Ross, G. Griffin, D. K. Platt, C. Andrade, M. Akijama, F. Xing, L. Bertolint, K. Holschemacher.

Изучению технологии получения бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и восстановления прочности и долговечности самовосстанавливающихся железобетонных конструкций при залечивании трещин посвящены работы E. Boguet, V. Ramakrishnan, Chun Xiang Qian, P. Ehogh, W. De Muynck, H. M. Jonkers, J. Park, V. Achal, Jing Xu, S. R. Ghosh, H. M. Jonkers, V. S. Whiffin, K. Van Tittelboom, M. D. Hager, J. Y. Wang, Hua Xia, L. Zong, C. Edvardsen, C. A. Clear, T. Nishiwaki, H. Mihashi, В.Т. Ерофеева, В. Ф. Смирнова, В. Т. Фомичева и др. Учеными было высказано предположение, что иммобилизованные в бетонной матрице бактериальные споры, находящиеся в состоянии покоя, но жизнеспособные, становятся метаболически активными, как только через вновь образованные трещины проникает влага. Затем эти трещины затягиваются вследствие нахождения кальцита, образованного в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Данное исследование посвящено изучению различных видов бактерий, выделяющих минеральные вещества, а именно их жизнеспособности в течение длительного времени, возможности инкорпорации, выживанию в матрице модифицированного цементного композита (ЕСС) и их способности заделывать трещины в результате самовосстановления бетона. Изучались три вида бактерий (в комплексе с цеолитом/пемзой в качестве вещества-носителя и лактатом кальция, мочевиной и дрожжевым экстрактом в качестве питательных веществ), включенных в цементные и бетонные композиты (обычный

цементный раствор, фиброармированный цементный раствор и ECC), и их активность в стимулировании процессов самовосстановления. Проводились обширные экспериментальные исследования, в том числе изучение микроструктуры методами сканирующей растровой электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), рентгеноструктурного анализа (XRD), методом неразрушающего контроля (таким как ультразвуковой импульсный метод (UPV)), а также методом статистического/математического моделирования. Для разработки композитных материалов на основе самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой важно понять, как введение в их состав вырабатывающих неорганические соединения бактерий и питательных веществ, необходимых для роста микроорганизмов, повлияет на свойства бетона, особенно на способность заделывать трещины и восстанавливать механические свойства изделий и конструкций.

Связь работы с научными программами и планами

Настоящая работа выполнена с соответствии с грантами: РААСН «Исследование механизмов деструкции и разработка способов повышения стойкости строительных композитов на основе цементных и полимерных связующих, металлических материалов в агрессивных климатических условиях»; РФФИ (региональный конкурс) «Исследования в области создания новых полимербетонов, каркасных, фибробетонов, бетонов различного фракционного состава с биоцидными добавками для организации промышленного производства строительных изделий с повышенной долговечностью, биологической и климатической стойкостью на предприятиях Республики Мордовия».

Цель и задачи диссертационного исследования

Целью данной работы является исследование и разработка самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой.

Задачи исследования

В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи.

1. Проанализировать процессы структурообразования, физико-механические свойства бетонов и других цементных композитов, способы их улучшения, деградационные процессы, повреждения и дефекты, снижающие долговечность железобетонных конструкций, а также способы их ремонта и восстановления.

2. На основе анализа существующих подходов к созданию бетонов с помощью биотехнологий и процессов самовосстановления дефектных железобетонных конструкций разработать теоретические предпосылки по разработке технологии создания бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и самовосстанавливающимися конструкциями.

3. Оценить рост, способность формировать кристаллы, спорообразование, прорастание, процент выживания трех разных видов бактерий при обработке композитов в условиях высокой температуры и pH.

4. Исследовать эффективность цеолита и пемзы в качестве материала-носителя или защитной среды для бактерий и лактата кальция в качестве питательного вещества.

5. Проверить уреолитическую активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий в бетоне с высоким показателем pH.

6. Изучить влияние добавок восстанавливающего вещества на такие механические свойства, как прочность на сжатие и на изгиб цементных растворов (обычный цементный раствор/фиброармированный цементный раствор и ECC).

7. Оценить эффективность затягивания трещин с точки зрения восстановления характеристик проницаемости бетона, таких как сорбционная и проникающая способность хлоридов (RCP), скорость ультразвукового импульса, и прочностных свойств – прочности на сжатие и на изгиб.

8. Наглядно представить процесс затягивания трещин и охарактеризовать минеральные составляющие, включая продукты заживления трещин, с помощью методов электронной микроскопии, рентгеновской спектрокопии и рентгеноструктурного анализа.

9. На основании экспериментальных результатов разработать математические / статистические модели для количественной оценки процесса самовосстановления и определения механических свойств и долговечности самовосстанавливающихся цементных бетонных композитов, используя параметры материала.

10. Подтвердить эффективность разработанных моделей современными экспериментальными результатами и данными предыдущих исследований.

Объектом научной работы являются бетоны и поврежденные трещинами бетонные и железобетонные конструкции.

Предмет научной работы – получение бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и разработка методов восстановления поврежденных железобетонных конструкций с помощью бактерий.

Научная новизна работы

Основной научный результат исследования состоит в развитии технологии получения бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и самовосстанавливающихся бетонных и железобетонных конструкций.

Научная новизна наиболее существенных результатов заключается в следующем.

1. С помощью физико-химических и биологических исследований определены рост и способность формирования кристаллов, спорообразование, прорастание и степень выживания бактерий при обработке композитов в условиях высокой температуры и pH.

2. Выявлена уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий в бетоне с высоким показателем pH.

3. Установлено влияние добавок восстанавливающего вещества на прочностные свойства бетонов различных типов.

4. Установлены этапы затягивания трещин и механизмы образования минеральных составляющих, способствующих этому процессу, с помощью различных физико-механических методов (математические/статистические модели для количественной оценки самовосстановления и определения механических свойств и долговечности самовосстанавливающихся бетонов и других цементных композитов, используя параметры материала).

5. Выявлена эффективность затягивания трещин в железобетонных изделиях посредством оценки прочности на сжатие и на изгиб, скорости ультразвукового импульса, сорбционной способности и проникающей способности хлоридов.

Теоретическая и практическая значимость работы

В диссертации изложены научнообоснованные технические, экономические и технологические решения получения бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и самовосстанавливающихся поврежденных железобетонных конструкций с помощью бактерий. Результаты могут быть использованы при проектировании сооружений с повышенным сроком службы.

1. Установлены закономерности совместного влияния бактерий, питательных сред и носителей бактерий на свойства бетонов и процессы самовосстановления трещин в железобетонных конструкциях.

2. Разработаны принципы производства и применения бетонов, модифицированных микробиологической добавкой для изготовления железобетонных конструкций с самозалечивающимися свойствами.

3. Предложены оптимальные параметры режима приготовления самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой, позволяющие повысить прочность цементных композитов в возрасте 3, 7 и 28 суток соответственно более чем на 10, 30 и 27 %.

4. Предложены рациональные составы бетонов, включающих матрицы различных составов, с добавками бактерий, их носителей и питательных сред.

Методология и методы научного исследования

Методология настоящего исследования включает системный подход с учетом основной цели и всех аспектов поставленных задач, выделения главного и существенного с перспективой дальнейшего развития научных основ формирования структуры и свойств бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и процессов самовосстановления бетонных и железобетонных конструкций.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование экономической целесообразности использования биобетонов для изготовления самовосстанавливающихся бетонных и железобетонных конструкций.
2. Комплекс экспериментальных данных по исследованию взаимодействия бактерий с цементным камнем, физико-механических свойств биобетонов и самовосстанавливающихся конструкций.
3. Эффективные составы бетонов и других цементных композитов с добавками бактерий, их носителей и питательных сред, обладающие повышенными физико-техническими свойствами.
4. Рациональные составы цементных композитов с применением бактерий и других добавок и выявленными оптимальными соотношениями «цемент – наполнитель – вода затворения – добавки».
5. Результаты исследования физико-механических и эксплуатационных свойств бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и самовосстанавливающихся изделий.

Апробация диссертационной работы

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на международных и всероссийских научно-

практических конференциях и совещаниях: на Академических чтениях РААСН (Курск, 2011 г.); «Актуальные вопросы строительства» (Саранск, 2013 г.); «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» (Саранск, 2013 г.); «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2015 г.); «НАСКР-2018: Новое в архитектуре, проектировании строительных конструкций и реконструкции» (Чебоксары, 2018 г.); «Проблемы исследования и проектирования машин. Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение (Пенза, 2018 г.).

Степень достоверности результатов диссертационноо исследования

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается применением стандартных методов испытаний, современных методов исследования структуры и свойств цементного камня, бактерий (РФА, ДТА, микропроцессорная рН-метрия, атомно-силовая микроскопия), использованием аттестованного испытательного оборудования и приборов, обработкой результатов экспериментов статистическими методами, достаточным количеством проведенных опытов, обеспечивающих адекватность и воспроизводимость результатов. Выводы и рекомендации работы получили положительную оценку и внедрение в строительной практике.

Личный вклад автора

Вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, выборе объектов и методов исследования, в разработке программы экспериментальных испытаний, проведении и получении результатов исследования, их обобщении и анализе, подготовке материалов публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликованы **23** работ (в том числе **2** статьи в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science и **6** статей в центральных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК). В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам поданы **3** заявки на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 368 источников, 4 приложений, содержит 281 лист машинописного текста, 100 рисунков, 37 таблиц, приложения изложены на 28 листах.

Диссертационная работа выполнена на кафедре строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева в соответствии с паспортом специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» и пунктами области исследования: п. 1. Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств; п. 4. Разработка методов прогнозирования и оценки стойкости строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации; п. 5. Разработка методов повышения стойкости строительных изделий и конструкций в суровых условиях эксплуатации; п. 6. Создание теоретических основ получения строительных композитов гидратационного твердения и композиционных вяжущих веществ и бетонов; п. 7. Разработка составов и принципов производства эффективных строительных материалов с использованием местного сырья и отходов промышленности; п. 13. Создание материалов для специальных конструкций и сооружений с учетом их специфических требований.

Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, главному инженеру сектора реконструкций и проектов Министерства высшего образования и научных исследований Республики Ирак Аль Дифайи Тахер Джасиму, доктору биологических наук профессору В. Ф. Смирнову, доктору технических наук профессору В. Т. Фомичеву за оказанную помощь и научные консультации по отдельным разделам диссертационной работы.

1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СОСТАВЫ И СВОЙСТВА БЕТОНОВ, ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ПОВРЕЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, СПОСОБЫ ИХ РЕМОНТА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Структурообразование бетонов и других цементных композитов

Композиционные строительные материалы (КСМ) являются искусственными материалами, составленными из двух и более мономатериалов с различными свойствами и приобретающими в результате этого комплекс новых свойств, не присущих исходным материалам [175].

Отличительная особенность искусственных композиционных материалов от природных материалов заключается в том, что первые образуются с обязательным цементированием полизернистых или другого вида дискретных заполнителей (волокнистых, пластичных и др.) посредством вторичных (вяжущих) веществ или первичных связей (химических, электрических, металлических и т.п.) [102, 175].

Номенклатура композиционных строительных материалов включает бетоны и растворы всех видов, мастики, замазки, клеи, строительную керамику, стеклопластики и древесные пластики, другие полимерные материалы [2, 28, 120].

Основой классификации КСМ является общая теория формирования их структуры, свойств и методов исследования [175, 228]. Из различных композиционных материалов в строительной отрасли наибольшее применение находят цементные бетоны различных видов, представляющие собой материалы, структура которых включает гидратные фазы цемента с размером частиц 1–100 нм, зерна исходного цемента, химические и минеральные добавки, наполнители и заполнители [20, 51, 55, 59, 229, 64, 70, 198, 154].

Под структурой бетона подразумевается широкий комплекс понятий, в который включают строение материала на самых различных уровнях, начи-

ная от атомно-молекулярных структур составляющих его компонентов и кончая макроструктурой бетона как композиционного материала [172, 191]. Рассматривая бетон как полиструктурный материал, по характеру и механизму процессов структурообразования исследователи выделяют три основных типа его структуры [64, 165, 190, 192, 194, 205]: микроструктура – структура цементного камня, которая может быть охарактеризована такими структурными составляющими, как кристаллический сросток, тоберморитовый гель, не до конца гидратированные зерна цемента и поровое пространство; мезоструктура – структура цементно-песчаного раствора в бетоне, которую можно рассматривать как конгломератную структуру, в которой матрицей является цементный камень, а заполнителем – песок; макроструктура – двухкомпонентная система (раствор и крупный заполнитель), где в качестве матрицы может быть рассмотрен цементно-песчаный раствор, в котором распределен крупный заполнитель.

Микроструктура присуща связующим. Она формируется при совмещении вяжущих веществ, добавок, наполнителей, дисперсных армирующих волокон [155, 157, 167, 190, 194]. Свойства микроструктуры определяются явлениями, протекающими в контакте жидкой и твердой фаз, т.е. количественным соотношением цемента, воды и наполнителей, дисперсностью и физико-химической активностью наполнителей [210, 211, 216, 233]. В зависимости от указанных выше факторов формируется конкретная микроструктура цементного камня, обладающая совершенно определенными физико-механическими и физико-химическими свойствами [23, 97, 109, 118, 155, 157, 167, 171, 188, 190, 194, 210, 233].

С точки зрения высоких значений прочности преимущество имеет структура с заметным преобладанием кристаллической фазы, однако в этом случае более заметным становится противоречие, связанное с изменением типа разрушения бетона. Рост прочности не приводит к аналогичному росту предельной растяжимости, трещиностойкости, т.е. бетоны с преобладанием

кристаллической фазы новообразований оказываются относительно более хрупкими и менее трещиностойкими [106, 117, 123, 157, 204, 226, 227, 234].

Для получения бетонов используются наполнители различной природы и дисперсности. Активное участие наполнителя в организации структуры цементных связующих подтверждается опытами по изучению кинетики изменения структурной прочности твердеющих композиций [55, 188, 211]. Весьма актуальна разработка строительных материалов на основе нанотехнологического подхода [67, 212, 105]. Применение нанотехнологий позволяет улучшить свойства бетонов и других композиционных материалов, направленно регулируя их структуру в процессе изготовления. Формирование структуры КМ с помощью микро- и нанотехнологий строится на принципах эффективного использования в качестве вяжущего высококонцентрированной суспензии, состоящей из цемента, молотых горных пород и применения в необходимых случаях кремнеземистых наночастиц с различными размерами, а также полимерных модифицирующих добавок, и в первую очередь суперпластификаторов [105, 166]. В работах [51, 107, 163, 212, 224] установлено, что введение в бетонную смесь наноразмерных частиц (обычно диаметром около 100 нм) оказывает существенное влияние на свойства бетона. Так, использование наносиликатов с удельной поверхностью не менее 180 м²/г, на порядок превышающей удельную поверхность микрокремнезема, и новых диспергаторов-гиперпластификаторов на основе поликарбоксилатов специального молекулярного дизайна обеспечивает получение кардинально новых прочностей и структур цементного камня, создавая предпосылки для дальнейшего развития реактивных порошковых композитов с прочностью на сжатие около 800 МПа, на растяжение при изгибе около 100 МПа. При этом наночастицы карбоната кальция (CaCO₃) исследователями рассматриваются как возможный новый тип ускорителя твердения бетона [20, 206, 219]. Дополнительный потенциал для развития во много раз более прочных, более жестких и более долговечных конструкционных материалов – углеродные

наночастицы, нанотрубки и нановолокна, которые в промышленном масштабе сегодня производит большое количество компаний. При введении в цементную матрицу нанотрубок с диаметром, близким к толщине слоев С-S-H, наблюдается заметное изменение ее свойств, и прежде всего прочности при сжатии и растяжении [105, 161, 203, 209]. Однако это увеличение не столь существенно, если принять во внимание высокую стоимость нанотрубок. Значительно более важным является снижение трещинообразования, особенно в поверхностных слоях высокофункциональных цементных композитов, в «сверхпластичных бетонах», деформационно упрочняющихся цементных композитах (SHCC). Нанотрубки все чаще используются и как датчики деформаций, главным образом в конструкциях мостов и дорожных одежд [103, 212]. Высокой степенью дисперсности характеризуются отходы производства ферросилиция – порошкообразный кремнезем, содержащий до 85–95 % аморфного SiO_2 . Введение его в состав цементного теста изменяет структуру цементного камня: увеличивается количество пор геля диаметром $(1-5) \times 10^{-2}$ мкм, уменьшается количество капиллярных пор диаметром более $(5-4) \times 10^{-2}$ мкм, что связано с изменением твердой фазы цементного камня – увеличением степени гидратации цемента и количества дисперсных низкоосновных гидросиликатов кальция [86, 96, 151, 154, 164].

К настоящему времени отечественными и зарубежными исследователями выполнено большое количество разработок в области эффективного наполнения цементных композитов [20, 26, 43, 53, 115, 116, 125, 134, 162, 177, 180, 192, 205, 259]. На основе многочисленных опытных данных В. И. Соломатов рекомендует следующие значения удельной поверхности наполнителей ($\text{см}^2/\text{г}$): кварцевый песок – 900–1 200, известняк – 1 500–2 500, электротермофосфорные шлаки – 1 000–1 500, доменные шлаки – 600–3 000, ваграночные шлаки – 1 000–2 000, барханные пески – 1 000–2 000, апатитосодержащие породы – 1 000–1 500, диатомиты – 1 500–2 000, зола-унос ТЭЦ – 2 000–3 000, керамзитовая пыль – 3 000–3 500, вулканическое стекло – 800–

1 500, глиежи – 1 000–1 500 [191]. Перспективно применение бинарных наполнителей [39, 187]. Совместное введение тонкомолотых добавок известняка и гранита изменяет характер кристаллизации и структурообразования цементного камня, происходит срастание кристаллов по кристаллографическим направлениям, имеющим эпитаксиальное сродство [192].

Современная технология производства бетона предполагает широкое применение различных химических добавок, что является одним из наиболее доступных, универсальных и гибких способов управления технологией и регулирования его структуры и свойств [14, 18, 19, 54, 121, 128, 132, 141, 142, 170, 214, 218, 232]. В последние годы для приготовления бетонных смесей нового поколения все большее применение находят высокоэффективные поликарбоксилатные суперпластификаторы, получившие коммерческое название «гиперпластификаторы» [14, 89, 93]. Их разжижающая способность значительно выше, чем у традиционных полиметиленнафталинсульфонатов и полиметиленмеламинсульфонатов [27, 142].

Регулирование процесса структурообразования цементных композитов, наряду с подбором оптимальных структурных показателей, возможно также за счет применения различных технологических приемов, одним из которых является активизация твердения вяжущих [1, 40, 147, 162, 187, 191, 202, 217, 309]. Это широко распространенный технологический прием, используемый в строительной индустрии для достижения максимальной эффективности при производстве железобетонных конструкций. Научной основой теории активизации служат современные представления о процессах твердения минеральных вяжущих, исследования закономерностей и механизма образования и развития пространственных структур твердения с учетом комплекса превращений цементного камня, воды затворения, раствора и бетона [191].

Мезо- и макроструктура образуются объединением микроструктуры с мелкими и крупными заполнителями. Процесс их формирования определяется следующими факторами: объемными долями связующих и заполнителей и

упаковкой последних, соотношением их прочностных и деформационных свойств, а также интенсивностью взаимодействия в контакте связующее – заполнитель [21, 187]. Заполнители могут содержаться в бетонах в количестве до 80 % и выше [16, 65, 78, 114, 119, 175, 192]. Определяющей характеристикой качества вяжущего вещества и заполнителя при определении прочности композита является величина их прочности. Качество заполняющей части характеризуется, кроме прочности, комплексом показателей: величиной удельной поверхности, гранулометрическим, химико-минералогическим, кристаллохимическим составом, формой зерен, состоянием поверхности (топохимией), чистотой и свежестью поверхности зерен или других видов заполнителя, пористостью, текстурой частиц, активностью по отношению к цементному камню, коэффициентами влажностных и термических деформаций [60, 158, 205, 211, 216].

Теоретические предпосылки наполнения цементного теста базируются на принципах полиструктурной теории КСМ, разработанной академиком В. И. Соломатовым и его учениками [187, 190, 194]. Предполагается, что гидратация клинкерных минералов происходит не полностью и оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время. Они играют роль наполнителей и при благоприятных условиях, гидратируя, повышают прочность цементного камня. Совершенно очевидно, что без снижения качества часть клинкерного наполнителя можно заменить минеральными включениями, обеспечив при этом условия более глубокой гидратации цемента, например, увеличением его дисперсности. Как показали работы академика В. И. Соломатова, при обоснованном подборе наполнителя, его дисперсности, вида, количества более половины клинкерной части вяжущего без ущерба для свойств бетона можно заменить наполнителем.

Повысить качество и эффективность использования мелкозернистых бетонных смесей можно, используя технологии самоуплотняющихся бетонов [54, 90, 92, 94, 96, 141], которые можно получить только в том случае, если

отдельные компоненты, и особенно тонкомолотые минеральные добавки, оптимально согласуются между собой по гранулометрическому составу и содержание по объему водно-дисперсной суспензии «цемент+дисперсная добавка+вода» будет не менее 50 % от объема бетонной смеси [135].

По фракционному составу подбирают, как правило, смеси с наименьшим объемом пустот, благодаря чему обеспечивается наименьший расход вяжущего вещества в композите. Важно также выдержать принцип наиболее равномерного и однородного распределения зерен в объеме композита, при котором толщина наименьших прослоек между зернами примерно равного диаметра является величиной сравнительно постоянной. Минеральный зернистый материал разного фракционного состава распределяется плотно в форме более сложных пространственных решеток – объемно-центрированной, кубической, гексагональной, бинарной, тройной, четырехмерной и т.д. [9, 175, 216].

Большую роль в образовании контактной зоны в бетонах играют процессы физико-химического взаимодействия заполнителей с цементным камнем. При взаимодействии цементного теста с кремнеземистыми заполнителями (микрокремнеземом, песчаником, кварцем, туфом, трепелом и др.) в нормальных условиях твердения в контактной зоне образуются в основном гидросиликаты кальция $CSH(B)$, C_2SH_2 и гидрогранаты. Кварц и другие кремнеземистые наполнители значительно полнее взаимодействуют в зоне контакта в алитовых и белитовых портландцементных, чем с алюминатным и алюмоферритовыми портландцементными [54, 118, 162, 171, 175]. В работе [219] установлено, что прочность адгезии цементного камня с поверхностью известняка во много раз выше, чем с кварцем, гранитом и другими силикатными минералами и породами. Микрокристаллические новообразования гидрокарбоалюминатов магния и кальция, сосредоточенные в контактной зоне, срастаются между собой и с поверхностью микронаполнителей и зернистых заполнителей. Но их прочность не играет существенной роли в

прочности цементного камня, так как содержание C_3A в 10–20 раз меньше, чем $C_3S + C_2S$. Для карбонатных бетонов как у нас в стране, так за рубежом в качестве напунителей и заполнителей используют плотные известняки, водопоглощение которых не должно быть больше 2–4 % [9, 88, 89, 92].

Для повышения активности наполнителей и заполнителей их нередко предварительно, до введения в вяжущее вещество или конгломерат, обрабатывают различными способами, например добавлением поверхностно-активных веществ при помоле, освежением поверхности частиц, минерализацией (при использовании органических заполнителей в сочетании с неорганическими вяжущими веществами), дроблением округлых частиц, рифлением, распушкой и т.д. [14, 202, 205]. Наличие границ раздела фаз с избыточной свободной поверхностной энергией существенно сказывается на технологическом поведении даже относительно грубодисперсных систем, таких как суспензия, цемент, молотые наполнители, не говоря уже о коллоидных растворах, золях, стабилизированных кремнезольях, суспензиях наногидросиликатов кальция. Область размеров частиц золь/гель характеризуется диапазоном 10–100 нм [90, 91, 92]. В данной размерной системе весьма активна энергетика этих частиц. Золь характеризуется броуновским движением. Гель имеет уже структурную прочность и систему пор, но отличается резким снижением величины поверхностной энергии по сравнению с золем [44, 92]. Этот нижний предел дисперсности коллоидных частиц однородной связно-дисперсной системы с жидкой дисперсной средой устанавливается по соотношению действующих на частицы внешней силы (силы тяжести) и внутренней (силы их сцепления при контактном взаимодействии). Значения соотношения должны быть ниже единицы. При низкой плотности твердой фазы, высокой плотности жидкости и значительной энергии контактного межчастичного взаимодействия частицы размером 100 нм относятся к коллоидным наноструктурам. В этой связи размер частиц 100 мкм относят к средней границе размеров наночастиц в системе цемент–наполнитель–вода [105].

Из вышеизложенного следует, что при формировании систем, состоящих из цемента, наполнителя, добавок и воды, важными параметрами для их изучения следует рассматривать концепцию П. Г. Комохова [105]: химическую природу поверхности твердой фазы; вид и количество примесей; размер, форму и распределение упрочняющих частиц; термодинамическое состояние системы твердой фазы; внутренние остаточные напряжения и запасенная упругая энергия при гидратации цемента; сцепление и взаимодействие между частицами в матрице композита; степень преобладания сил адгезии или когезии между матрицей и заполнителями бетона; степень пористости с учетом размера, геометрии и распределения пор в матрице и в объеме всей структуры бетона.

1.2 Составы и физико-механические свойства бетонов

Как уже было сказано ранее, номенклатура современных композиционных строительных материалов довольно разнообразна. Наибольшее распространение получили композиты на цементных вяжущих, среди которых основное место занимают цементные клеи, растворы и бетоны.

Цемент является главным исходным материалом для приготовления бетонов. Его выбор должен производиться с учетом всего комплекса требований, предъявляемых к бетону: прочности, химической стойкости, тепловыделения, морозостойкости, водонепроницаемости и т.д. [61]. Цемент высокого качества имеет удельную поверхность $3\,500\text{ см}^2/\text{г}$ и более. Средний размер частиц вяжущего составляет $15\text{--}20\text{ мкм}$. В работе [181] было установлено, что максимальная прочность цементного камня достигается при использовании цемента с удельной поверхностью $4\,800\text{ см}^2/\text{г}$. Ее увеличение с $2\,000$ до $4\,800\text{ см}^2/\text{г}$ приводит к росту прочности цементных композитов на $30\text{--}50\%$ в зависимости от степени наполнения, а повышение с $4\,800$ до $6\,000\text{ см}^2/\text{г}$ не способствует дальнейшему росту. В настоящее время, наряду с традицион-

ными видами цементов (портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый, быстротвердеющий и т.д.), для изготовления бетонов широко применяются новые эффективные виды вяжущих, получаемых путем домолла цемента совместно с наполнителями, активирующимися при помоле, и ввода суперпластификаторов. К таким вяжущим относятся тонкомолотые многокомпонентные вяжущие (ТМВ), вяжущие низкой водопотребности (ВНВ) и т.д., обладающие повышенной призмочной прочностью, морозостойкостью и водонепроницаемостью [79, 115, 123, 181].

Долгое время, начиная с 1940 г., рецептура бетона оставалась неизменной. Размерные масштабные уровни компонентов не менялись в течение 150 лет, а количество основного компонента – цемента, имеющего частицы микрометрического уровня, варьировалось в ограниченных пределах – от 150 до 600 кг/м³. Остальные сухие компоненты бетона по размерному уровню находились на миллиметрическом уровне. В настоящее время имеется пять вариантов применения сухих компонентов с различными размерными микро- и наномасштабными уровнями (некоторые варианты находятся в стадии разработки) [15, 51, 67, 90, 92, 97, 107, 224]: микротехнологический с ограниченным количеством микрочастиц (первый вариант); микротехнологический с высоким содержанием микрочастиц (второй вариант); микронанотехнологический с высоким содержанием микрочастиц и с необходимым количеством наночастиц (третий вариант); нанотехнологический с достаточным количеством наночастиц (четвертый вариант); нанотехнологический с супермалыми дозами наночастиц (пятый вариант).

Первый вариант – это обычная рецептура бетона: цемент + песок + щебень + вода. Микрометрический масштабный уровень имеет цемент с размерами частиц от 1 до 100 мк и с содержанием его в бетоне от 200 до 500 кг/м³, редко до 600 кг/м³. В товарных цементах содержание «грубых» наночастиц с размерами 500–1 000 нм не превышает 2–4 %. По этой технологии выпускается 97–98 % всего бетона. Второй вариант, у которого ближайшее будущее,

с рецептурой цемент + дисперсная минеральная добавка + песок + щебень + вода. Микрометрический масштабный уровень имеет кроме частиц цемента, дисперсная минеральная добавка. Высокая доля ее – 40–100 % от массы цемента пополняет содержание нанометрических частиц верхнего масштабного уровня до 4–8 %. По такой рецептуре выпускаются бетоны на некоторых заводах ведущих западных фирм [132, 135, 176, 232, 240, 279, 312], начато освоение этой технологии и в России [27, 93, 94]. Третий вариант предполагает использование цемента, дисперсных наполнителей из молотых горных пород и техногенных отходов с добавлением реакционно-активных пуццоланических добавок (микрокремнезем, дегидратированный каолин, белая сажа и т.п.) с нанометрическим размером частиц от среднего масштабного уровня (10–100 нм) до верхнего (100–1000 нм). Этот вариант широко реализуется в ведущих зарубежных фирмах [27, 93, 94] и в малых объемах в России [88, 89, 218]. Четвертый вариант предполагает добавление к цементу пуццоланических реакционно-активных добавок плотной структуры, в частности микрокремнезема [248, 262, 285]. Из таких бетонов возведен комплекс небоскребов «Москва-Сити» [137]. В этом варианте из-за микрометрических частиц (дисперсных наполнителей) не реализуются в полной мере реотехнологические свойства бетонных смесей. Пятый (нанометрический) вариант – это добавление к бетону со старой рецептурой сухих компонентов (цемент + песок + щебень) супермалых доз нанометрических частиц в основном среднего нанометрического уровня (10– 100 нм). В бетоны вводится 0,01–0,005 % одномерных и многомерных наноуглеродных трубок, фуллеренов, фуллероидов, астраленов, шунгитов, золей кремнезема и т.п. [121, 161, 203, 209].

В последнее время предложена так называемая порошковая активация бетонов [162]. Бетоны с добавлением тонкодисперсных и тонкозернистых компонентов в сочетании с супер- и гиперпластификаторами обеспечивают значительное снижение удельного расхода цемента на единицу прочности.

Сегодня общепризнано, что введение минеральных наполнителей в качестве самостоятельной составляющей бетонных и растворных смесей является одним из существенных резервов повышения экономичности цементных композиций по стоимости и расходу цемента, улучшения их свойств и увеличения срока эксплуатации [27, 88, 93, 994]. Главным достоинством наполненных бетонов является то, что введение микронаполнителей позволяет в широких пределах регулировать их прочностные и деформативные свойства, а также повысить химическое сопротивление и долговечность материалов [18]. Кроме того, в данных композитах применяется до 85–90 % от массы дешевых местных материалов и отходов промышленных производств [26, 39, 53, 58, 86, 119, 147, 152, 189, 193]. Прочность наполненных композитов можно повысить путем специального подбора наполнителей, т.е. при условии их физико-химической активности по отношению к вяжущему. Из природных материалов наиболее активными считаются наполнители, получаемые из пород осадочного и вулканического происхождения (диатомиты, трепелы, опоки, глиежи, пеплы, туфы, пемзы и др.). Их введение способствует повышению прочности бетона на 20–30 % [193, 221]. По данным Ю. М. Баженова [16], цементные бетоны с карбонатным и легким естественным заполнителем, а также мелкозернистые бетоны лучше сопротивляются динамическим воздействиям. Среди искусственных материалов к активным наполнителям для бетонов относят кремнеземистые отходы, обожженные глины, топливные золы и шлаки. Использование в качестве микронаполнителя отходов производства ферросилиция в количестве 8–10 % от массы вяжущего позволяет повысить прочность бетона на 1,52 марки [93, 154, 164, 246, 258, 282, 347]. Положительный эффект от применения золы в качестве тонкомолотой добавки-наполнителя достигается за счет сокращения расхода цемента на 10–40 % и повышения прочности бетона на 25–50 % [53, 58, 119, 235]. Введение в бетоны нескольких разных по природе наполнителей, по ряду свойств дополняющих друг друга, позволяет значительно улучшить свойства КСМ. Их ис-

следование показало, что введение бинарного наполнителя «кварцевый песок – известняк» состава 3:7 способствует повышению прочностных свойств на 9–19 % по сравнению с системами с однокомпонентными добавками [69, 128].

Эффективность применения тонкомолотых наполнителей в бетонах возрастает при совместном их использовании с химическими добавками. В последнее время в технологии бетона широко применяются суперпластификаторы. Наиболее перспективными из них, основу которых составляют вещества, выпускаемые в промышленных масштабах, являются продукты поликонденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида олигомерного состава (С-3 и его аналоги), а также суперпластификаторы на основе меламина-формальдегидных смол (МФ-АР, 10-03 и их аналоги) [69]. Введение суперпластификаторов позволяет получать высокоподвижные и литые бетонные смеси. При этом предел прочности при сжатии повышается в среднем на 18–40 % при одновременном снижении расхода цемента на 10–12 % и увеличении подвижности смеси в 2–3 раза [41, 49, 182]. На физико-механические свойства композитов влияет гранулометрический состав заполнителей. Для обычного тяжелого бетона многочисленными опытами установлено, что многофракционный щебень обеспечивает более высокую плотность и прочность бетона, чем однофракционный [16].

Свойства строительных композиционных материалов определяются видом образующих композит компонентов и их количественным содержанием. При подборе составов КСМ методы экспериментального планирования и анализа являются наиболее перспективными для проведения оптимизационных исследований [10, 13, 47, 51, 76, 136]. Ниже описан опыт применения некоторые исследования этого метода в подборе составов бетонов нового поколения зарубежными специалистами.

В работе [348] предпринята попытка изготовить рентабельный быстросхватывающийся высокопрочный цемент. Эксперименты были спланиро-

ваны с помощью метода ортогонального плана для массива L9 с тремя параметрами, а именно: обычный портландцемент (ОПС) / высокоалюминистый цемент (НАС) / безводный сульфат кальция, тонкость помола цемента и тип добавок для каждого из трех уровней. Изучались следующие параметры: время начала и окончания схватывания, прочность при сжатии. Данные отклика оценивали методом дисперсионного анализа (ANOVA) с пакетом прикладных программ и методом Тагути. Для времени схватывания важную роль играют тонкость помола цемента и соотношение ОПС/НАС/безводный сульфат кальция. Тип присадки и ОПС/НАС/безводный сульфат кальция являются значимыми факторами, которые влияют на прочность при сжатии бетона разного возраста. Подтверждающие результаты испытаний четко показывают, что при планировании экспериментов были достигнуты время схватывания бетона и прочность при сжатии для разных указанных возрастов.

В работе [330] приведены результаты исследования 21 статистически сбалансированной бетонной смеси, в котором ставилась цель снизить до минимума использование высококонцентрированных водопоглощающих добавок (HRWRA) и оптимизировать использование золы-уноса (FA) в самоуплотняющемся бетоне (SCC). Четыре независимые переменные, такие как общее содержание вяжущего (от 350 до 450 кг/м³), процентное содержание золы-уноса в качестве замены цемента (от 30 до 60 % по массе), HRWRA (от 0,1 до 0,6 % по массе) и соотношение вода–связующее (w/b) (от 0,33 до 0,45), использовали для разработки смесей SCC. Свойства свежеприготовленного бетона определяли испытанием на распыл и расслоение самоуплотняющегося бетона, по истечению через V-образную воронку, по заполняющей способности, водоотделению и содержанию воздуха. Для оценки эксплуатационных качеств SCC определяли их механические свойства и показатели долговечности, такие как прочность при сжатии, устойчивость к попеременному замораживанию и оттаиванию, проникающая способность хлоридов, устойчивость к растрескиванию поверхности и усадка при высыхании. Были раз-

работаны четыре статистические модели для прогнозирования распыла самоуплотняющегося бетона, прочности при сжатии в 1-й и 28-й день и проникающей способности хлоридов в самоуплотняющемся бетоне. Эксплуатационные характеристики были подтверждены. Эти модели могут использоваться для оптимизации проектирования смесей FA/SCC с желаемыми свойствами с целью практического применения.

В исследовании [245] проведено статистическое планирование эксперимента с целью прогнозирования пластичности и способности твердения самоуплотняющегося бетона. С целью построения математических моделей для оценки соответствующих свойств были выбраны четыре ключевых параметра, а именно, цемент, водоцементное отношение, зола-унос и суперпластификатор, которые оказывают значительное влияние на свойства SCC. Установившиеся отклики включали прочность при сжатии на 3, 7 и 28-й день и модуль упругости. Для получения числовых моделей и оценки точности подготовили 31 смесь. Эти модели подходили для проектирования состава смеси в широком диапазоне. В исследовании представлены численные модели, которые могут быть полезны для сокращения количества процедур проверки и испытаний, необходимых для подбора состава самоуплотняющегося бетона. Качества этих моделей основаны на нескольких факторах, таких как прогнозирование уровня, остаточная погрешность, остаточный средний квадрат и коэффициенты корреляции.

В работе [323] принят план экспериментального метода для изучения различных способов предотвращения трещинообразования при пластической усадке бетона в жарком климате. Исследователи применили этот метод с целью уменьшения числа испытаний, увеличения количества изучаемых факторов и изучения их взаимного влияния. Ключевыми факторами, выбранными для исследования, были пластиковые листы, ускоритель твердения бетона, холодная вода и полипропиленовое волокно. Каждый из факторов имеет два уровня. Вторичными выбранными факторами были такие параметры

окружающей среды, как температура и ветер. Параметрами отклика выхода были трещинообразование при пластической усадке, скорость испарения, прочность при растяжении и прочность при сжатии.

Учеными получена поверхность отклика прочности бетона при сжатии [265]. Для требуемой оптимизации необходимо определить основной член, члены второй степени и члены, характеризующие взаимодействие, для уровней влияния регулируемых параметров на прочность бетона при сжатии. А при заводском изготовлении бетонных смесей, где имеется большое количество параметров влияния, должны быть определены поверхности отклика. Сначала для зависимых переменных определялись уровни влияния основного члена и членов, характеризующих взаимодействие, путем использования плана 27-3 дробного факторного эксперимента для сокращения количества одновременно регулируемых параметров. Затем определялись члены второй степени путем применения D-оптимизации. На основании этого были построены графики поверхности отклика.

Авторы [244] предложили статистический метод последовательных приближений для подбора оптимального состава бетонных смесей с использованием данных, полученных на основе статистического метода планирования экспериментов. Полезность предлагаемого подхода для оптимизации проектирования состава бетонной смеси была проиллюстрирована на примере типичного случая, в котором рассмотрены пробные замесы бетона с полнофакторным планированием экспериментов с учетом трех параметров с их тремя уровнями и тремя повторами. Рассматриваемый отклик представлял собой прочность на сжатие, а ключевыми факторами, влияющими на величину прочности бетона при сжатии, были соотношение вода/минеральные вяжущие, содержание минеральных вяжущих и отношение содержания мелкого заполнителя к общему содержанию заполнителей. Экспериментальные данные были использованы для проведения дисперсионного анализа

(ANOVA) и разработки модели полиномиальной регрессии прочности на сжатие с учетом трех рассмотренных в этом исследовании экспериментальных параметров. Разработанную статистическую модель использовали для демонстрации влияния различных факторов на оптимизацию состава бетонных смесей.

В работе [310] приведены статистические модели для изучения влияния ключевых параметров в проектировании состава бетонной смеси на свойства легкого самоуплотняющегося бетона (LWSCC) с пористыми сланцевыми заполнителями (ESH). Отклики включали диаметр расплыва, время истечения через V-образную воронку, диаметр расплыва через J-кольцо, перепад по высоте J-кольца, отношение L/груз, заполняющую способность, ситовое разделение, масса на единицу объема и прочность на сжатие. Разработанные модели были действительны для смесей с отношением вода/вяжущее вещество 0,30–0,40, с высококонцентрированной водопонижающей добавкой 0,3–1,2 % (относительно общего содержания вяжущего вещества) и общим содержанием вяжущего 410–550 кг/м³. Модели дали возможность определить параметры, оказывающие значительное влияние на проектирование состава бетонной смеси, и их взаимное влияние, что может быть полезным для сокращения программы испытаний, необходимых для подбора состава LWSCC. С использованием статистических моделей были разработаны три промышленных смеси ESH-LWSCC. Их эксплуатационные свойства подтверждены результатами испытаний с хорошим совпадением. Разработанные смеси ESH-LWSCC смогли удовлетворить критериям EFNARC (Европейская федерация химических и бетонных систем для специального строительства) для самоуплотняющегося бетона. Полученные в вышеуказанных работах результаты были использованы нами для планирования проводимых исследований.

1.3 Долговечность бетонных и железобетонных конструкций

Проблема повышения долговечности бетона и железобетона является весьма актуальной в строительной отрасли, так как в результате влияния различных факторов происходит ухудшение физико-механических показателей бетона и снижение несущей способности железобетонных конструкций, в которых механические нагрузки очень часто приводят к образованию трещин, формируемых в бетонах различных видов, что в свою очередь вызывает коррозионные процессы в бетоне и арматуре под воздействием агрессивных сред. Проблемам повышения трещиностойкости посвящено большое количество исследований [24, 81, 95, 104, 106, 107, 123, 156, 158, 168, 204, 228, 264].

В последние десятилетия, особенно при возведении уникальных зданий и сооружений, применяется бетон с повышенной прочностью на сжатие. Несмотря на то, что армирование стальной фиброй и добавление порошков улучшает свойства бетона, большинство из этих материалов по-прежнему остаются хрупкими [90, 92, 95, 96, 98, 110, 112, 122, 159, 183]. Более того, в некоторых случаях по мере повышения прочности на сжатие его хрупкость возрастает, что обуславливает потенциальную опасность разрушения бетона. За рубежом разработан цементный материал, названный модифицированным цементным композитом (ЕСС), который постоянно совершенствуется последние двадцать лет [343]. ЕСС характеризуется высокой пластичностью в диапазоне 3–7 %, шириной трещин около 60 мкм и относительно низким объемным содержанием волокон – 2 % или менее [343]. Свойства ЕСС близки свойствам обычного фибробетона (FRC). В его состав в качестве основных компонентов входят вода, цемент, песок, волокно и некоторые добавки. До сих пор в ЕСС использовали различные типы волокон и различные цементные матрицы, но подобранный состав ЕСС должен удовлетворять определенным нормам, которые налагаются соображениями микромеханики. Од-

ним из основных механических свойств ЕСС является способность выдерживать более высокую нагрузку после первого трещинообразования при больших деформациях. Армированные ЕСС способствуют ограничению локализованного хрупкого разрушения матрицы и обеспечивают более равномерное распределение микротрещин. Благодаря возможности упрочнения при скользянии за счет внедрения волокон ЕСС может выдерживать повышенную нагрузку, под воздействием которой создаются новые трещины на других участках. Из рисунка 1.1 видно, что образование первых трещин в ЕСС сопровождается увеличением напряжения и увеличением деформации, что характерно и для пластичных металлов.

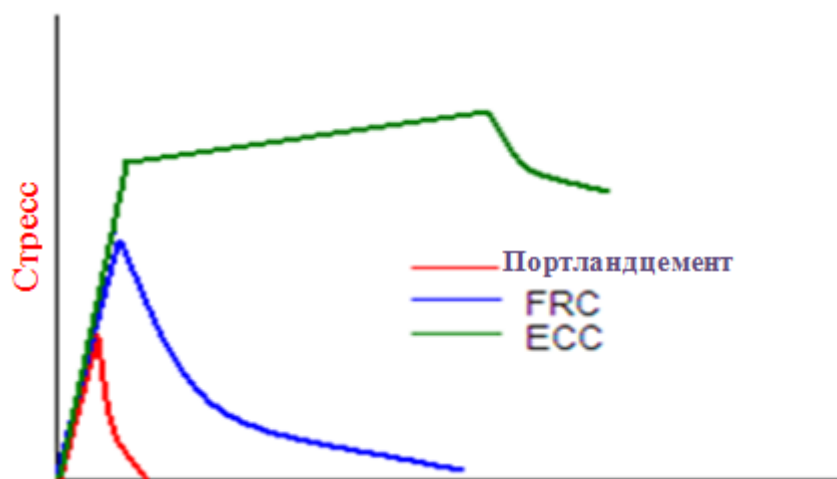


Рисунок 1.1 – Типы отказов в цементных материалах [343]

Ширина трещины является еще одним важным показателем, характеризующим прочность бетонной конструкции. В ЕСС наблюдаются трещины фиксированной ширины и происходит самоконтроль распространения микротрещин (рисунок 1.2).

После деформации при растяжении примерно до 1 % ранее образованные микротрещины перестают расширяться и остаются в более или менее постоянном состоянии с шириной трещины около 60 мкм. Материал ЕСС может быть спроектирован таким образом, чтобы образовывались многочисленные близко расположенные микротрещины, ширина которых намного

меньше, чем обычно наблюдаемая в железобетоне. Более того, самоконтроль ширины трещины можно рассматривать как внутреннее свойство материала ЕСС, которое не зависит от коэффициента армирования стальной арматурой и размеров конструкции [343]. На рисунке 1.2 также показана способность к деформации растяжения около 4,5 %, что примерно в 300–500 раз больше, чем в обычном бетоне.

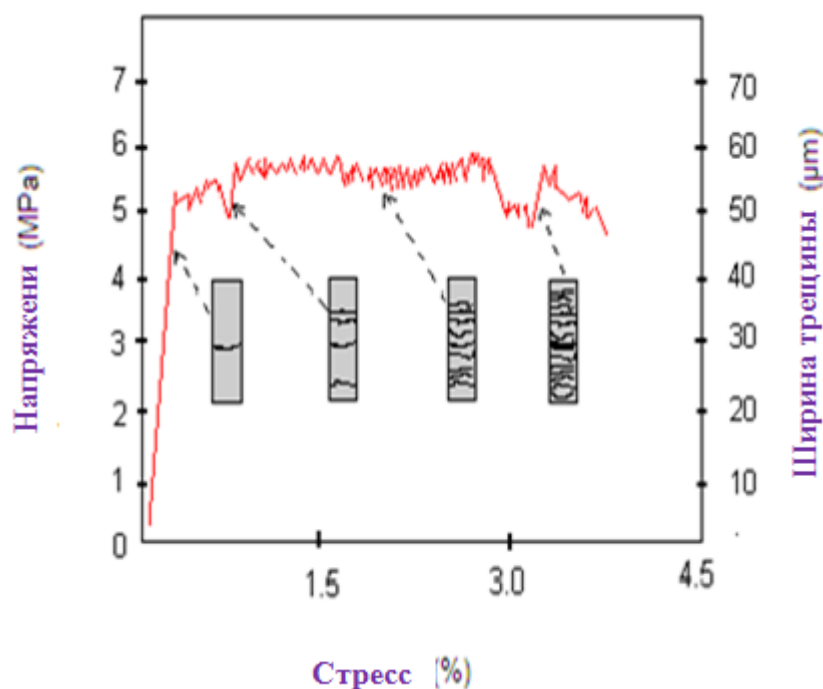


Рисунок 1.2 – Типичная кривая напряжение – деформация ЕСС [343]

Преимущество использования ЕСС в качестве ремонтного материала заключается в том, что механизм замуровывания, который реализуется в нем, может служить в качестве способа повышения долговечности восстановленной системы. Была представлена информация о том, что на поверхности контакта ЕСС – бетон на вершинах дефектов возникали микротрещины, которые впоследствии поглощались материалом ЕСС. Из-за быстро растущей его прочности дополнительная нагрузка может привести к дальнейшему трещинообразованию на поверхности раздела после блокирования распространения ломаных трещин, затем к последующему появлению трещин и их блокированию [302].

Трещины и другие дефекты в железобетонных конструкциях могут возникнуть и по другим причинам, например при нарушении технологии производства при армировании, укладке бетонной смеси, твердении бетона и фиксации арматуры [47, 84]. К трещинообразованию приводят многократное замораживание и оттаивание, выщелачивание и др. [183].

Различные деградационные процессы вызывает коррозия, обусловленная химическими и биологическими средами. К настоящему времени накоплен большой научный потенциал, разработаны основы теории коррозии бетона и арматуры, способы обеспечения коррозионной стойкости железобетонных конструкций в агрессивных средах [4, 34, 62, 71, 73, 113, 178, 199, 201, 238]. Эти разработки широко используют в практике строительства.

Повышение надежности и коррозионной стойкости железобетонных конструкций в агрессивных средах может быть достигнуто созданием коррозионно-стойких строительных материалов нового поколения с использованием экономичных заводских технологий и новых видов арматурных сталей и неметаллической арматуры высокой надежности, позволяющих обеспечить экономию металла на 20–40 % [5, 6, 35, 46, 99, 104, 127, 172]. То есть качество и долговечность зданий и сооружений могут быть обеспечены применением коррозионно-стойких конструкций.

В международной организации CIB – RILEM разработана и действует система проектирования зданий и сооружений с учетом требуемой долговечности и условий эксплуатации. Одним из первых и важных моментов в этом аспекте является создание нормативного документа, определяющего проектный срок службы того или иного здания или сооружения (например, 10, 20, 50, 100 лет). Наличие заданного срока эксплуатации позволяет обоснованно выбирать материалы, изделия, назначать первичную или вторичную защиту, продолжительность межремонтного периода и т.п.

До недавнего времени существовала система проектирования зданий и сооружений, выбора видов первичной или вторичной защиты применительно

к условиям эксплуатации конструкций с учетом свойств строительных материалов и изделий. Все эти требования изложены в СНиП 2.03.11.85 и руководстве к нему. Их несоблюдение в сочетании с низким качеством производства строительных работ часто приводит к разрушению и выходу из строя строительных конструкций задолго до истечения срока их службы. Особенно остро проявляются вышеназванные проблемы при эксплуатации инженерных сооружений. Среди наиболее быстро повреждаемых сооружений можно выделить мосты и путепроводы; подземные переходы и переходы над железнодорожными путями; коммунальные тоннели и каналы, коллекторы сточных вод; подземные сооружения типа подвалов; фундаментные сооружения и т.п. В подавляющем большинстве случаев основными причинами повреждений являются коррозионные процессы, развивающиеся в результате неблагоприятного воздействия окружающей среды. Так, большинство путепроводов и мостов разрушаются от применения противогололедных реагентов, выделения в атмосферу окислов азота, сернистого и других газов, выбрасываемых двигателями автотранспорта, промышленными предприятиями, от размораживания бетона [22, 72, 83, 146, 231]. Ежегодные аварийные обрушения коммунальных тоннелей, особенно коллекторов сточных вод, происходят в первую очередь в результате газовой коррозии железобетонных элементов. Такие повреждения имеются на самых крупных коллекторах – Филевском, Зеленоградском и др. [25, 146]. В последнее время распространилось поражение конструкций плесневыми грибами, что, по данным санитарных врачей, экологов, неблагоприятно сказывается на здоровье человека, особенно детей [7, 28, 29, 31, 173].

Производимые в настоящее время ремонтно-восстановительные и строительные работы нередко выполняются специалистами, не владеющими должными знаниями в области коррозии и защиты от нее строительных материалов и конструкций, а следовательно, выполняются без оценки причин и степени повреждений, прогноза долговечности, обоснования выбора матери-

алов, средств и методов ремонтно-восстановительных работ, что в конечном счете не обеспечивает длительного положительного эффекта при последующей эксплуатации конструкций.

По данным натурных обследований, анализа проектных материалов и экспертной оценки специалистов, агрессивному воздействию подвергаются в различных отраслях народного хозяйства от 15 до 75 % строительных конструкций зданий и сооружений. Несмотря на отсутствие недостатка в строительной продукции, коммерческие организации порой через посредников приобретают изделия без гарантии их качества и долговечности, а через 10–15 лет, а то и через 1–2 года эксплуатации зданий и сооружений затраты на их ремонт превышают первоначальную сметную стоимость. Эксплуатационные службы не ведут профилактических обследований для оценки состояния конструкций и их своевременного ремонта и восстановления. Может наступить момент, когда мы просто не сможем сохранить от непрерывных разрушений и аварий значительную часть основных фондов государства. Результатом является разрушение изделий порой уже через одну зиму и даже до сдачи здания в эксплуатацию. Подводя итог, нельзя не сказать о том, что в ближайшее время необходимо сделать, чтобы поднять качество изделий и повысить долговечность строительных конструкций без больших материальных затрат. Оценка продукции обязательно должна осуществляться с учетом параметров качества и долговечности и ее соответствия стандартам; решение о необходимости проведения экспертизы проектных решений железобетонных конструкций зданий и сооружений, в первую очередь в агрессивных средах эксплуатации, а также при использовании нетрадиционных материалов в производстве строительных конструкций, должно приниматься совместно со специалистами, отвечающими за данную проблему.

Немаловажную роль в увеличении долговечности строительных конструкций играют культура производства и эксплуатации, повышение качества изделий при их изготовлении. Необходимо направить усилия научных

работников, проектировщиков и архитекторов на разработку системы нормативного срока службы зданий и сооружений с учетом перспективного развития городов, поскольку выбор строительных материалов и конструкций, назначение средств защиты зависят от проектного срока их эксплуатации. Все это вместе взятое позволит уменьшить затраты в строительной отрасли, а необоснованные затраты на коррозионные потери направить на развитие отраслевой строительной науки и ее оснащение современным оборудованием.

1.4 Восстановление и усиление железобетонных конструкций, повышение надежности зданий и сооружений

1.4.1 Улучшение эксплуатационных свойств железобетонных конструкций путем обработки их поверхности активными средами и пропитки инъекционными составами

Для конструкционных материалов, применяемых в строительстве, важнейшими характеристиками являются прочность, упругопластические свойства, физико-химическое сопротивление, морозостойкость, оказывающие влияние на другие показатели. Так, повышение плотности материала обуславливает рост не только его прочности, но и физико-химического сопротивления, морозостойкости [9, 18, 52, 60, 86, 116, 136, 138, 180, 189].

Эксплуатационные свойства материала включают его способность сопротивляться агрессивным воздействиям, воспринимаемым прежде всего поверхностными слоями, и от того, насколько она эффективна, зависит сохранность всего материала в целом [214]. Поверхность материала представляет собой границу соприкосновения контактирующих фаз. В ее составе (образованиях) содержатся в различном соотношении связанные фазовые элементы. Со временем материал граничного слоя приобретает равновесное состояние с внешней средой и становится наиболее приспособленным к ней. В таком понимании очевидно позитивное влияние на физико-химическое сопротивле-

ние композитов их отвердевания с применением сред, которые впоследствии будут воздействовать на материал.

Обработка материала, предназначенного для работы в условиях действия агрессивных сред, должна не только предусматривать возможность улучшения качества его поверхности, т. е. обеспечение меньшей проницаемости и большей инертности, но и позитивно влиять на внутренние слои, в частности сохранять или не уменьшать в значительной степени их прочность. При этом, на наш взгляд, необходимо исходить из соображения, что чем больше отвердел материал до воздействия (обработки), тем более возможна перестройка структуры его внутренних слоев с критическими потерями прочности. В этой связи заслуживает внимания способ улучшения эксплуатационных свойств композитов как на неорганических вяжущих веществах, так и на органических путем обработки их активными средами, способствующими сохранению внутренней основы материала и обеспечивающими повышение его физико-химического сопротивления.

Активной следует считать любую среду, которая при взаимодействии с составляющими материала заметно влияет на его свойства. В общем случае среда может быть физически и химически активной. Однако соотношение физических и химических процессов при действии активных сред может быть различным. Если свойства материала меняются при отсутствии химического взаимодействия, то, очевидно, действующую среду следует называть физически активной. Сюда, например, можно отнести среды, приводящие к пластификации и адсорбционному эффекту понижения прочности материала, физически растворяющие и вымывающие его компоненты. В случаях, когда изменение свойств определяется прежде всего химическим взаимодействием составляющих материала и среды, то последняя будет являться химически активной.

Обработка поверхности композита активными средами может приводить к следующим последствиям: к получению плотной и более инертной к

изменению содержания, чем внутренняя часть материала, поверхности, приводящей к повышению его физико-химического сопротивления, иногда прочности, декоративности, улучшению других свойств; к сглаживанию поверхностных дефектов материала без изменения или с изменением содержания поверхностных слоев, способствующему повышению его прочности, а иногда и физико-химического сопротивления; к повышению плотности поверхностного слоя с сохранением содержания, что является фактором повышения прочности и физико-химического сопротивления материала.

По данным научной литературы, последствия обработки цементного композита активными средами, а соответственно и способы улучшения эксплуатационных свойств базируются на химическом взаимодействии среды с его составляющими с образованием малорастворимых веществ, уплотняющих и упрочняющих структуру материала. Целенаправленное воздействие специальными средами позволяет улучшить свойства материала, в частности повысить их прочность и физико-химическую стойкость.

В строительной практике широко известны явления карбонизации, ократирования, флюатирования цементных бетонов, когда они подвергаются воздействию соответственно углекислотой, четырехфтористым кремнием и солями кремнефтористоводородной кислоты [213]. Карбонизация предполагает воздействие на цементные композиты газа, содержащего диоксид углерода. При этом гидроксид кальция взаимодействует с углекислым газом с образованием малорастворимого соединения – углекислого кальция. Ократирование заключается в обработке цементных материалов парами четырехфтористого кремния с целью повышения их плотности, сульфатостойкости и кислотостойкости. Способ был разработан голландской фирмой «Ократ» и назван по ее имени. Большое внимание этому способу уделено в исследованиях Н. А. Мощанского [139]. Флюатирование представляет собой пропитку цементных бетонов различной степени карбонизации растворами флюата (солями кремнефтористо-водородной кислоты). Наибольшее применение для

этих целей находит флюат магния. Полученные нерастворимые в воде вещества CaF_2 , MgF_2 , Si(OH)_4 отлагаются в порах и уплотняют поверхностный слой цементного бетона. В результате уменьшается его водопоглощение и повышается физико-химическое сопротивление. По аналогии с применением флюата магния В. М. Москвиным [138] был разработан способ повышения стойкости бетона путем обработки его поверхности раствором кремнефтористоводородной кислоты. В НИИЖБ проводились также исследования по определению влияния на прочность и физико-химическую стойкость цементного бетона обработки его поверхности фтористым водородом [113].

Анализируя экспериментальные данные, которые приведены в научной литературе, можно отметить, что эффект от обработки материала активными средами определяется его составом и структурой, режимом предварительной термообработки, влажностным состоянием, концентрацией среды и временем ее действия. Сочетание указанных факторов может способствовать как улучшению, так и ухудшению эксплуатационных свойств цементных материалов. Согласно исследованиям Н. А. Мощанского [139], прочность и физико-химическая стойкость бетона при кремнефторировании находится в зависимости от давления газа, его концентрации, длительности обработки. Прочность цементного бетона при карбонизации также может не только возрастать, но и уменьшаться. При оптимальных параметрах среды и бетона длительность его обработки углекислым газом, приводящей к повышению прочности, может составлять от нескольких часов до одних суток [48]. Повышение прочности при оптимальных параметрах среды и бетона может составлять 50–100 %. Изменение прочности материала зависит от вида цемента и содержания в нем клинкерной составляющей. Так, исследования свойств растворных образцов, подвергнутых ускоренной карбонизации 9% CO_2 при 20 °С и относительной влажности 65 %, показали, что если содержание клинкера в цементе свыше 40 %, прочность композита может возрасти до 70 %, а если меньше 40 %, то она может снизиться на 50 %. Так как самой реакци-

онной составляющей в цементном камне является гидроксид кальция, то очевидно, что изменение прочности зависит от его содержания. Если оно предельное, то даже незначительная по длительности карбонизация может привести к падению прочности из-за распада соединений цементного камня в результате нарушения щелочности среды. Снижение pH поровой жидкости, согласно существующим представлениям [4, 11, 73, 113, 229], нарушает условия устойчивости гидратированных минералов цементного камня, которые подвергаются гидролизу вплоть до гидроксидов кремния, алюминия и железа, а все основные оксиды превращаются в карбонаты.

Кривая изменения прочности имеет экстремальный характер и при обработке цементного бетона фтористым водородом [122]. Концентрация HF в опытах составляла 0,01; 0,1 и 1 мг на 1 л, а относительная влажность – 100, 96 и 70 %. Было установлено, что образцы из цементно-песчаного раствора состава 1: 4 размером $30 \times 30 \times 30$ мм сначала увеличивают прочность, затем по мере выдержки в среде с концентрацией HF 0,1 и 1 мг/л снижают ее. При концентрации HF 0,01 мг/л снижения прочности раствора обнаружено не было. Можно предположить, что время обработки в этом случае было недостаточным для того, чтобы прореагировало предельное количество гидроксида кальция, превышение которого приводит к перекристаллизации гидросоединений цементного камня. При оптимальных режимах обработки цементных материалов активными средами отмечалось образование плотной, прочной и более инертной структуры, а соответственно и с более высоким химическим сопротивлением [4]. При этом увеличивалась средняя плотность материала, уменьшалось его водопоглощение. По данным Н. А. Мощанского, при кремнефторировании увеличение массы образцов составляло от 2 до 10 %, водопоглощение понижалось на 8 %. Увеличение массы образцов при карбонизации также находилось в прямой зависимости от их упрочнения [113]. Если же воздействие активными средами превышало допустимые пределы, то это приводило к потере массы материала и его разрушению. Установлено, что в

отсутствие влаги химического взаимодействия CO_2 и SiF_4 с цементным камнем не происходит. Цементно-песчаный раствор карбонизируется с наибольшей скоростью при влажности 1–3 %, а ячеистый бетон – при 10–25 %. Наибольшая скорость поглощения SiF_4 отмечалась при начальной влажности бетона 0,5–1 %, при ее повышении на поверхности появлялись капли влаги и процесс затухал. Мокрый бетон под действием SiF_4 разрушался [4, 50].

Таким образом, можно отметить, что образование прочной и плотной пленки на поверхности цементных композитов происходит тогда, когда система сохранена в своей основе, а сам поверхностный слой создается при участии процессов, направленных на сохранение материала. Для повышения прочности и физико-химического сопротивления цементных материалов необходимо подобрать такие активные среды и условия обработки, которые благоприятствовали бы реакции с образованием малорастворимых, менее активных, чем исходные продукты, веществ, прочно связанных с основой без нарушения ее равновесия. При этом интенсивность воздействия не должна превышать предела, за которым следует распад основных структурообразующих минералов цементного камня.

Существенным недостатком обычных бетонов является наличие разветвленной сети пор, капилляров, различных микродефектов, образующихся при формировании бетонных и железобетонных изделий, их твердении и в процессе эксплуатации. Дефекты и поры понижают прочность бетона, а также его долговечность и стойкость к воздействию агрессивных сред, так как открывают последним доступ внутрь бетона. Свойства бетона можно изменить, если поры и капилляры заполнить другим веществом. Для этого готовые бетонные и железобетонные изделия или конструкции подвергают специальной обработке, включающей сушку, вакууммирование, пропитку специальным составом и полимеризацию при пропитке мономерами. Окончательные свойства материала будут зависеть как от свойств обрабатываемого бе-

тона и используемого для заполнения пор вещества или состава, так и от технологии обработки. Данные материалы называются бетонополимерами. Кроме мономеров, для пропитки используются термореактивные смолы, полимерсиликатные, серные и другие композиции [12]. Так как полимеры твердеют в порах бетона, мономеры полимеризуются в процессе пропитывания конструкции, тем самым снижая пористость, повышая плотность, водонепроницаемость и другие показатели качества поверхности или всего объема бетонной конструкции в зависимости от глубины пропитки. Таким образом, в результате пропитки бетона получают материал, обладающий более высокой химической стойкостью, а в ряде случаев улучшенными прочностными и деформативными показателями.

1.4.2 Усиление железобетонных конструкций методом укладки или приклеивания дополнительных слоев из раствора и бетона, композитных или металлических материалов

В настоящем разделе приводятся сведения об усилении и восстановлении железобетонных конструкций путем замены или укладки дополнительных слоев раствора или бетона, нанесения монолитных защитных покрытий различного типа, а также прикрепления полимерных, металлических и других элементов [33, 37, 38, 42, 57, 185, 184, 200, 236].

Восстановление защитного слоя железобетонных конструкций методом наращивания осуществляется путем нанесения на подготовленную поверхность поврежденной конструкции слоя раствора или бетона с разравниванием. Способ восстановления и наращивания защитного слоя находит применение при ремонте и усилении сильноповрежденных железобетонных конструкций зданий и других сооружений. Прочность сцепления и другие свойства улучшаются при восстановлении защитного слоя железобетонных конструкций путем нанесения под давлением сжатого воздуха на подготовленную поверхность поврежденной конструкции одного или нескольких слоев раствора или бетонной смеси. Метод восстановления и усиления путем ис-

пользования торкрет-бетона и растворной смеси, наносимой методом набрызга в рамках подобного технологического процесса, получил название «торкретирование». Этот процесс представляет собой очередной шаг на пути совершенствования технологии нанесения бетона [37]. Однако этот способ не обеспечивает однородность плотности бетона по сечению наносимого слоя, ближе к поверхности восстановленный слой имеет меньшую прочность и более рыхлую структуру, чем в зоне контакта с поверхностью ремонтируемой конструкции у старого и нового бетона, разные деформативные свойства, у восстановленного слоя низкая прочность и коррозионная стойкость, высокая материал- и энергоемкость.

Усиление увеличением сечения (наращиванием) в зависимости от усиливаемого и усиливающего материала при больших объемах работ может осуществляться также прикреплением дополнительных штучных бетонных или железобетонных элементов. Усиливающий элемент может быть как из аналогичного с усиливаемым материала, так и из другого [37].

В работе [187] предложено для повышения прочности сцепления наносимого защитного слоя бетона с улучшенными показателями водонепроницаемости, морозостойкости и коррозионной стойкости при укладке бетона использовать вибрационный щит. При нанесении на подготовленную поверхность железобетонной конструкции с помощью вибрационного щита слоя бетонной смеси большой эффект достигается при осуществлении одновременно с поверхностным ее глубинного уплотнения в контактной зоне с поверхностью железобетонной конструкции [189]. Это способствует также виброактивации цемента, поскольку вибрационная обработка разрушает коагуляционные структуры его зерен и в результате их соударений активнее происходит диспергирование, а следовательно, ускоряются реакции гидратации с формированием более плотной структуры цементного камня.

В России и за рубежом проводятся научные исследования по выявлению наиболее эффективного применения ремонтных материалов с использо-

ванием силикатных, полимерных и других композиций, используемых в виде пропиток и покрытий [14, 180, 206, 216]. Материалы, получаемые на основе пропитки бетона, о которых говорилось в предыдущем разделе, обладают множеством достоинств, но их промышленное производство оправданно только в том случае, если строительная конструкция имеет значительный нормативный срок эксплуатации (для мостов и других сооружений транспорта более 100 лет), в противном случае из-за дороговизны применение бетонополимерных изделий является нецелесообразным. В этом случае более эффективно применение различных покрытий, выполняющих, кроме восстановления свойств бетона, защитные функции. Наиболее распространенными композициями для получения самозатухающих и огнестойких покрытий являются композиции на основе кремнийорганических смол, а также содержащие галогенпроизводные [90, 92, 180, 238, 277]. Благодаря содержанию большого процента кремния, а также специфическому строению макромолекулы кремнийорганических полимеров покрытия на их основе способны выдерживать воздействие открытого пламени. Такие композиции могут применяться для огне- и антикоррозионной защиты бетонных, металлических и деревянных поверхностей, используемых в химических агрессивных средах, а также для улучшения физико-механических и эксплуатационных показателей обрабатываемой поверхности.

В патенте [152] описан состав композиции на основе полифенилсилоксановой смолы с добавлением акрилатного сополимера, алюминиевой пудры, реологической добавки – бентонита и органического растворителя. Данная композиция предназначена для получения термостойкого покрытия для защиты поверхностей, работающих при повышенных температурах и в условиях агрессивной коррозионной среды. Покрытие обладает хорошей термостойкостью (до 8 ч при 400 °С), высокой ударной прочностью.

Одним из главных недостатков вышеописанных композиций является их дороговизна, а также использование большого количества добавок. Дру-

гой недостаток – низкая твердость. Кроме того, покрытия с содержанием большого количества кремнийорганических или других смол требуют специальных условий отверждения, например при высоких температурах, что затрудняет их широкое применение.

До настоящего времени активно используются методы усиления железобетонных и других конструкций с помощью металлических элементов, которые очень часто заменяют полимерными материалами. Армированные пластики – высокопрочные линейно-упругие материалы как основа для внешнего армирования железобетонных конструкций являются альтернативным вариантом по отношению к стальным элементам усиления. Для ремонта железобетонных конструкций обычно применяются элементы в виде лент и холстов, однако в последние годы из композиционных материалов изготавливают также гладкую и рифленую арматуру, проволоку, канаты, пряжи, каркасы и оболочки, которые используют в основном при новом строительстве. Усиление железобетонных конструкций путем внешнего армирования предварительным напряжением арматурных пучков используется как строительный метод с 50-х годов прошлого столетия. В настоящее время предварительное напряжение арматурными пучками широко применяется для усиления железобетонных конструкций в США, Японии, Швейцарии, России и других странах. Одна группа композитов основывается на использовании тканей (холстов) с расположением волокон в одном (однонаправленные) либо в нескольких (разнонаправленные) направлениях. Холсты поставляются в рулонах и применяются при так называемом «мокроем» способе усиления. Они наклеиваются на поверхность усиливаемой конструкции послойно с помощью специальных эпоксидных или других смол с пропиткой смолами каждого слоя. Композит формируется при отверждении смолы в естественных условиях. Композиты другой группы (ламинаты) жесткие. Они производятся в заводских условиях путем пропитки тканей полимерными составами с последующим формированием пакета из необходимого количества слоев

ткани и протяжкой через систему валиков с прессованием и термообработкой до полного отверждения смолы. В результате получаются жесткие ленты. Ламинаты изготавливают длиной до 250 м, шириной 5–15 см при толщине 1,2–1,5 мм. Их доставляют на объект свернутыми в рулон и разрезают гильотинными ножницами или обрезной машиной на отрезки необходимой длины. Стоимость ламинатов значительно выше стоимости холстов, однако трудоемкость работ при их использовании может быть ниже, чем при «мокром» (послойном) способе усиления.

Усиление железобетонных конструкций композиционными материалами может реализовываться путем внешнего армирования – присоединения к существующей конструкции с помощью полимерных клеев или связующего на минеральной основе. Используемые для ремонта и усиления строительных конструкций композиционные материалы на полимерном связующем можно подразделить на две группы: формируемые непосредственно при производстве работ на строительном объекте; заводского изготовления [356]. Композиты для внешнего армирования дорогостоящие, но они пока не имеют альтернативы по показателям прочности и сопротивления усталости. Например, углеволокно по этим характеристикам в два раза превосходит сталь. Углеродные волокна непрерывно совершенствуются, повышаются их прочность и жесткость, увеличивается ассортимент. Один из перспективных путей снижения цены таких волокон – использование нефтяных и других пеков (тяжелых полиароматических соединений) в качестве исходного сырья. Углеродные волокна и композиты из них имеют глубокий черный цвет, хорошо проводят электричество, что определяет и ограничивает области их применения. Усиление углепластиков в настоящее время является самым «бережливым» методом ремонта и восстановления строительных конструкций. Он позволяет производить реконструкцию в короткие сроки, является более экономичным, по сравнению с традиционными, увеличивает срок службы элементов. Достоинства систем внешнего армирования на основе углепластиков: элементы

усиления имеют ничтожную массу по сравнению с привычными решениями по усилению стальными элементами; для монтажа систем высокопрочного усиления не требуется специальной грузоподъемной техники, все материалы легко перемещаются вручную в нужную точку.

1.4.3 Интеллектуальные композиты и их использование для получения самовосстанавливающихся бетонов

Качество бетонных конструкций главным образом зависит от трех параметров: прочности на сжатие, проницаемости и устойчивости к действию агрессивных сред. Как показано в предыдущих разделах, обычно при распространении в бетоне трещин проводятся осмотры и ремонт путем их заполнения шпатлевками на основе эпоксидной смолы, латексными и другими связующими веществами, приклеивания стеклопластиковых, металлических и других элементов и иными способами. Однако традиционные приемы имеют множество неблагоприятных особенностей, таких как разные коэффициенты теплового расширения бетона и усиливающего материала, слабое сцепление, опасность для окружающей среды и здоровья, а также высокая себестоимость.

В последние годы, наряду с постоянным совершенствованием существующих материалов, обуславливающих существенный технический и экономический эффект благодаря уникальному сочетанию свойств, наметились тенденции создания новых материалов, способных к активному взаимодействию с внешними факторами [133, 136]. Такие материалы получили название «интеллектуальных». Они способны «ощущать» свое физическое состояние, внешние воздействия и особым образом реагировать на эти «ощущения», т.е. способны осуществлять самодиагностику по возникновению и развитию дефекта, его устранение и стабилизировать свое состояние в критических зонах. Вследствие многообразия свойств «интеллектуальных» материалов их применение позволит контролировать и прогнозировать состояние различных конструкций и сооружений в требуемый момент времени и даже

на труднодоступных участках, значительно повысить ресурс систем и их надежность [17, 45, 85, 109, 136, 145, 152, 153, 187, 196, 217, 288, 336].

Исследователи разрабатывали различные химические методы создания самовосстанавливающегося бетона [13, 80, 85, 87, 100, 144, 150, 166, 172, 208, 237, 253, 309, 331, 332]. Согласно некоторым предложениям восстанавливающее средство заключали внутрь микрокапсул. При растрескивании бетона они разрушались, высвобождая восстанавливающее средство, которое заполняло трещины. Испытано множество восстанавливающих средств, таких как эпоксидные смолы [85, 253], цианакрилаты [15, 556], растворы диоксида кремния в щелочи [336] и др. Выявлено, что материал может восстановить свою механическую прочность почти в такой же степени, как и при цементировании трещин вручную. Такие средства обладают некоторыми общими качествами, а именно низкой вязкостью для обеспечения более широкой области ремонта и отличного сцепления между поверхностями трещины, а также достаточной капиллярной силой для перемещения восстанавливающего средства вглубь трещины. При использовании микрокапсул после израсходования всей капсулы в этом месте в бетоне образуется постоянная полость [166, 174]. Капиллярные трубки, которые используются в медицине для взятия анализа крови, также могут применяться для «лечения» бетона в качестве инкапсулирующих трубок [56]. Еще одним методом является использование непрерывных стеклянных трубок для заделывания больших трещин, которые позволяют заменять восстанавливающее средство [336], а также можно предусмотреть подачу дополнительного средства [15]. Однако при использовании некоторых химических веществ, которые изначально предназначены для уплотнения трещин, бетон становится более хрупким. Следовательно, при реализации этого подхода существует вероятность снижения срока службы бетона [15, 336].

Одной из прорывных технологий в области получения эффективных строительных материалов являются биотехнологии, основанные на исполь-

зовании микроорганизмов. К настоящему времени на высоком научно-технологическом уровне разработаны материалы, получаемые посредством микробиологического синтеза. К ним в первую очередь относятся древесные пластики, клеи, биосуперпластификаторы и пенобетоны [29, 31, 34, 159, 193, 221, 241, 342].

Многие исследователи изучали применение вырабатываемого бактериями кальцита для повышения срока эксплуатации цементных сооружений и восстановления зданий [59, 97, 111, 11, 90, 220, 74, 314, 281, 269, 126, 149, 346, 12, 277, 230] посредством устранения трещин, повышения прочности бетона, снижения проницаемости, уменьшения водопоглощения. Обзор работ в данных направлениях приведен ниже.

1.4.4 Получение самовосстанавливающихся бетонов путем внесения микробиологической добавки в минеральные вяжущие

1.4.4.1 Обработка с целью устранения трещин

Более эффективную ликвидацию трещин за счет применения микроорганизмов по сравнению с традиционными способами ремонта авторы [268, 330, 337, 338] проводили с использованием почвенных бактерий вида *Bacillus pasteurii*, иммобилизованных и защищенных в полиуретановом полимере, извести, тонком кремнеземном порошке и золе-уносе. В результате прочность на сжатие и жесткость восстановленного бетона значительно повысились. При этом выяснилось, что прочность на сжатие была примерно на 5 % выше, чем в образцах с отсутствием иммобилизации микроорганизмов в пустотах материала.

Результаты исследования [264] подтвердили положительную перспективу использования выработанного бактериями *Bacillus sphaericus* карбоната для устранения трещин в бетоне. Исследовательская группа сообщила о полной герметизации искусственно созданных трещин шириной 0,3 мм и глубиной 10 мм и отметила, что проницаемость бетона была значительно меньше,

чем при заделывании трещин цементном раствором. В работе [254] также сообщалось, что при обработке кальцитом микробиологического происхождения прочность на сжатие обработанных образцов может быть восстановлена до 84 %.

1.4.4.2 Повышение прочности бетона на сжатие и улучшение других механических характеристик

В зарубежной практике проведены испытания с целью изучения целесообразности применения биологического бетона для повышения прочности на сжатие бетона и цементного раствора [240, 241, 270, 286, 297, 338]. В ходе экспериментальных исследований в бетонную смесь вводили различные микроорганизмы. В работе [300] изучалось включение в цементный раствор бактерий вида *Bacillus pasteurii* в различных концентрациях. На 7-й и 28-й день наблюдалось значительное увеличение прочности на сжатие бетонов, обусловленное наличием в матрице достаточного количества органических веществ благодаря бактериальной биомассе. В исследовании [327] изучали влияние нового типа термофильных анаэробных микроорганизмов вида *Shewanella* на прочность на сжатие образцов цементного раствора. На 28-й день отмечено повышение этого показателя на 25–30 %. Другие ученые [329] выбрали для внедрения в образцы бетона бактерии видов *Bacillus pseudofirmus* и *Bacillus cohnii* и обнаружили 10% увеличение прочности на сжатие. В это же время в работе [300] изучали бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*, введенные в кубики цементного раствора, и отметили увеличение прочности на сжатие на 17 %. 22% ее увеличение наблюдали исследователи [324] в результате обработки образцов цементного раствора микроорганизмами вида *Arthrobacter crystallopoietes*. В этом исследовании из четырех выбранных видов микроорганизмов, а именно *Sporosarcina soli*, *Bacillus massiliensis*, *Arthrobacter crystallopoietes* и *Lysinibacillus fusiformis*, самое большое повышение прочности обусловили бактерии вида *Arthrobacter*

crystallopoietes. Между тем при смешивании бактерий *Bacillus sp.* СТ-5 с раствором цементного раствора отмечено увеличение прочности на сжатие на 36 % [338]. В работе [327] изучали влияние бактерий вида *Sporosarcina pasteurii* на прочность на сжатие цементного бетона с добавкой золы-уноса. Сообщалось о максимальном увеличении этого параметра – на 22 %. В этом исследовании в цемент вводили добавки золы-уноса (в количестве 10, 20 и 30 % по массе) и три различные концентрации бактериальных клеток (103, 105 и 107 клеток/мл). Увеличение прочности на сжатие происходило за счет осаждения кальцита на поверхности бактериальных клеток и оседания этих клеток в порах. Авторы [289] сосредоточились на многоуровневом исследовании механических свойств бетона с добавлением восстанавливающего средства на основе бактерий, не обладающих уrolитической активностью. В ходе исследования в качестве макромасштабных механических измерений для оценки механических свойств бетона в процессе его разрушения и восстановления проведены испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках и измерение скорости ультразвукового импульса. Кроме того, определялась нанотвердость вдавливанием шарика в качестве наномеханического испытания для исследования наномеханических свойств осажденных минералов и силы их сцепления с бетоном. Экспериментальные результаты показали, что на эффективность затягивания трещин сильное влияние оказывает источник кальция. Испытания на определение скорости ультразвукового импульса и на изгиб с приложением нагрузки в четырех точках показали, что максимальный эффект заживления (т.е. максимальный коэффициент восстановления прочности при изгибе и максимальный модуль упругости) был получен при двухкомпонентном самовосстановлении в присутствии глутамата кальция. Изгибные характеристики ЕСС-материалов с добавлением микроорганизмов оценены в [322]. После растрескивания и заживления трещин смеси с добавлением биологического восстанавливающего средства демонстрировали несколько лучшее возобновление прочности при

изгибе и изгибающей способности по сравнению с контрольными смесями, не включавшими восстанавливающее средство биологического происхождения.

1.4.4.3 Снижение проницаемости бетона

Важной характеристикой, которая влияет на длительность срока эксплуатации бетона, является проницаемость. В бетон с высокой проницаемостью просачиваются вода и загрязняющие вещества, которые влияют на структурную целостность и в итоге на долговечность бетона. Поэтому бетон с низкой проницаемостью имеет более длительный срок эксплуатации [339]. Так как осаждение бактерий происходит главным образом на поверхности, то отложения кальцита можно рассматривать как образование изолирующего слоя [242]. Проницаемость можно изучать по результатам испытаний на карбонизацию, поскольку известно, что снижение газопроницаемости вследствие обработки поверхности приводит к повышению устойчивости к карбонизации и проникновению хлоридов. В исследовании [242] получены данные о повышении устойчивости бетона к действию щелочи, циклам замораживания – оттаивания, усадке при высыхании и уменьшению проницаемости, которые наблюдаются при добавлении бактериальных клеток. В [297] приведены результаты изучения зависимости проницаемости бетона от образования осадка карбоната кальция путем внесения микроорганизмов вида *Bacillus sphaericus* в кубики из цементного раствора. При этом наблюдалось значительное снижение проницаемости по сравнению с необработанными образцами цементного раствора. В исследовании [338] отмечено значительное снижение водопроницаемости кубиков цементного раствора, обработанных бактериями вида *Sporosarcina pasteurii*. Считается, что более низкая проницаемость кубиков с инкорпорированными бактериями может быть обусловлена наличием более плотной межфазной границы, образованной между заполнителем и бетонной матрицей вследствие осаждения кальцита. В работе

[359] исследователи изучали влияние на водопроницаемость бактерий вида *Bacillus pasteurii* и наблюдали аналогичный результат. Кроме того, по сравнению с необработанным образцом кубики цементного раствора с инкорпорированными бактериями *Bacillus sp.* СТ-5 продемонстрировали 6-кратное снижение поглощения воды [338]. В исследовании [327] наблюдали 8-кратное уменьшение проницаемости хлорид-ионов в ходе изучения влияния бактерий вида *Sporosarcina pasteurii* на цементный бетон с добавкой золы-уноса. Считается, что такое снижение проницаемости может быть связано с наличием в бетоне осажденного кальцита. Кроме того, в работе [248] сообщается о снижении водопроницаемости на 68 %, когда для исследования процессов самовосстановления в образец цементного раствора поместили инкапсулированные в гидрогель споры *Bacillus sphaericus*.

1.4.4.4 Уменьшение водопоглощения бетона

В работе [327] наблюдали четырехкратное сокращение поглощения воды бетоном с добавкой золы-уноса, в который ввели бактерии. Испытание на водопоглощение на 7-й день проводили согласно стандарту ASTM C 642. Было замечено, что при введении бактерий в бетон с добавкой золы-уноса его водопоглощающая способность уменьшается по мере увеличения концентрации бактерий. Максимальное снижение показателя наблюдалось при концентрации бактерий 10⁵ клеток/мл для всех образцов бетона с добавкой золы-уноса, включая образец, который содержал 10 % в бетоне. Водопоглощение этого образца составило 3,25 % (минимум). В этом исследовании наличие бактерий привело к значительному снижению поглощения воды по сравнению с контрольными образцами. Осаждение слоя карбоната кальция на поверхности и внутри пор бетонных образцов обусловило уменьшение водопоглощения. Данные, приведенные в [296], показали, что значение коэффициента сорбции для 28-дневных биологически обработанных образцов це-

ментного раствора с добавлением тонкого кремнеземного порошка и без него было на 42–48 % и на 57–64 % ниже, чем соответствующее значение для необработанных образцов. Полученные результаты свидетельствуют, что в случае обычных образцов даже при значительном снижении сорбционной способности бактериальная обработка образцов с трещинами не уменьшала величину этого параметра до того же значения, что и у образцов без трещин. Значения коэффициентов сорбции образцов, с добавлением тонкого кремнеземного порошка, подвергнутых бактериальной обработке, были очень близки к значениям коэффициентов сорбции биологически обработанных образцов без трещин.

1.4.4.5 Уменьшение коррозионного разрушения армированного бетона

Одной из основных причин потери несущей способности или устойчивости строительных конструкций считается коррозия стали в бетоне. Проницаемость и коррозия взаимосвязаны, поскольку проницаемость обуславливает проникновение в бетон хлорид-ионов и примесей, что влечет за собой коррозию стали и, следовательно, влияет на продолжительность срока службы бетона. Отмечено, что осаждение карбоната кальция способствовало понижению проницаемости по причине закупоривания путей проникновения примесей в бетонную матрицу [329]. В исследовании [298] наблюдали значительное снижение коррозии стальной арматуры за счет уменьшения просачивания воды и хлорид-ионов в результате осаждения кальцита, выработанного микроорганизмами *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus* sp. СТ-5.

1.4.4.6 Классификация материалов в зависимости от их поведения в процессе самовосстановления

С учетом химической природы базовых веществ, которые используются в процессе самовосстановления, их можно отнести к двум различным категориям, а именно – зависимые и автономные [298, 361]. Зависимым мате-

риалам, участвующим в заживлении трещин, для стимулирования процесса требуется внешнее воздействие – нагрев или освещение, тогда как автономным материалам какие-либо внешние стимулы не требуются. Наличие повреждения уже является сигналом для запуска процесса самовосстановления [298, 361].

Другая классификация – деление самовосстанавливающихся материалов на внешние и внутренние. Во-первых процесс заживления основан на применении внешних регенерирующих компонентов, таких как микро- или нанокапсулы [361]. Для придания материалам способности самовосстановления в их матрицу преднамеренно встраивают капсулы, и при появлении повреждения содержание этих капсул действует как подвижная фаза. В отличие от этого для внутренних самовосстанавливающихся материалов никаких особых регенерирующих веществ не требуется. Обычно протекает процесс внутреннего самовосстановления. Однако он не всегда возможен [361].

1.5 Заключение по обзорной главе и перспективы изучения самовосстанавливающегося бетона

До настоящего времени в большинстве случаев бактериальный бетон применяли для обработки с целью ликвидации последствий трещинообразования. Это нельзя считать чисто «самовосстановлением», поскольку его применяли после растрескивания [264, 268, 330, 337, 338]. В этих исследованиях выявили эффективное закупоривание трещин и восстановление механической прочности бетона, обусловленное наличием в матрице достаточного количества органических веществ благодаря присутствию микробной биомассы. Проведено всего несколько исследований истинного самовосстановления бактериального бетона [28, 299, 305, 327]. Также осуществлено незначительное количество экспериментов по самовосстановлению ЕСС-материалов с добавлением микроорганизмов [322]. Их результаты свидетельствуют о том, что иммобилизованные бактерии являются промежуточным звеном при оса-

ждении минералов. Установлено, что бактерии и некоторые виды необходимых питательных веществ не оказывают отрицательного влияния на прочностные характеристики бетона [28, 241, 299]. Из этого сделан вывод о потенциальной возможности заживления трещин в бетоне под контролем бактерий в результате образования минерального осадка.

Однако некоторые направления этой концепции нуждаются в дальнейшей разработке. Следует уточнить, насколько эффективно осаждение выращенных бактериями минералов уплотняет трещины больших размеров, то есть насколько снижается проницаемость растрескавшегося бетона, чтобы предотвратить коррозию встроенной арматуры и таким образом увеличить срок эксплуатации строительного материала. Кроме того, необходимо выбрать виды бактерий, которые остаются жизнеспособными при внедрении в бетонную матрицу по крайней мере в течение предполагаемого срока службы конструкции. Несмотря на то, что до сих пор не достигнут качественный прорыв в области самовосстановления бетона, это очень перспективное направление исследований, а потенциальная возможность получения прибыли огромна.

1.6 Выводы по главе 1

1. Приведен обзор научно-технической литературы в области структурообразования, технологии изготовления, оптимизации составов и рациональных областях применения бетонов и других цементных композиционных материалов. Особо следует подчеркнуть следующее. Повысить качество и эффективность использования бетонных смесей можно, используя технологии самоуплотняющихся бетонов, которые можно получить только в том случае, если отдельные компоненты, и особенно тонкомолотые минеральные добавки, оптимально согласуются между собой по гранулометрическому составу. При этом наибольший эффект может быть достигнут в случае применения сочетания различных наполнителей, отличающихся дисперсностью, в

том числе наноразмерного уровня, обладающих аморфной и кристаллической структурой. Приведены результаты оптимизационных исследований высококачественных бетонов зарубежными исследователями.

2. Показано, что бетонные конструкции часто подвергаются растрескиванию, что приводит к ухудшению качества и сокращению ожидаемого срока их эксплуатации. Трещины могут возникать на любой стадии эксплуатации вследствие отсутствия стабильности объема в бетоне или под воздействием внешних факторов, таких как экстремальные нагрузки, неблагоприятные условия окружающей среды, неправильный порядок производства строительных работ или ошибки конструирования. Микротрещины способствуют проникновению в бетонную матрицу воды и других примесей, таких как хлорид- и сульфат-ионы, обуславливающие преждевременное разрушение матрицы, коррозию встроенной арматуры и пр., что в свою очередь понижает прочность сооружения.

3. Приведены способы восстановления и усиления железобетонных изделий и конструкций, имеющих трещины и другие дефекты. Описаны технологии восстановления и усиления конструкций методами наращивания, пропитки структуры бетона полимерными и другими композитами, а также нанесения монолитных покрытий или приклеивания металлических, полимерных и других элементов. Отмечены преимущества и недостатки каждого из них, в первую очередь из них являются многокомпонентность, трудоемкость строительных процессов, дороговизна и т.д.

4. Показано, что существует насущный экономический стимул для разработки бетона, способного самостоятельно восстанавливаться и устранять повреждения. Самовосстанавливающиеся материалы – это особый тип материалов, регенерирующих свои прочностные свойства после незначительного разрушения в течение срока службы. Показаны преимущества автономного внутреннего механизма самовосстановления посредством осаждения кальция, выработанного введенными в состав бетона микроорганизмами.

2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Цель исследований

Цель исследования. Целью данной работы является исследование и разработка самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой.

Задачи исследования.

В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи.

1. Проанализировать процессы структурообразования, физико-механические свойства бетонов и других цементных композитов, способы их улучшения, деградационные процессы, повреждения и дефекты, снижающие долговечность железобетонных конструкций, а также способы их ремонта и восстановления.

2. На основе анализа существующих подходов к созданию бетонов с помощью биотехнологий и процессов самовосстановления дефектных железобетонных конструкций разработать теоретические предпосылки по разработке технологии создания бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и самовосстанавливающихся конструкций.

3. Оценить рост, способность формировать кристаллы, спорообразование, прорастание и процент выживания трех разных видов бактерий при обработке композитов в условиях высокой температуры и pH.

4. Исследовать эффективность цеолита и пемзы в качестве материала-носителя или защитной среды для бактерий и лактата кальция в качестве питательного вещества.

5. Проверить уреолитическую активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий в бетоне с высоким показателем pH.

6. Изучить влияние добавок восстанавливающего вещества на такие механические свойства, как прочность на сжатие и на изгиб цементных

растворов (обычный цементный раствор/фиброармированный цементный раствор и ЕСС).

7. Оценить эффективность затягивания трещин с точки зрения восстановления характеристик проницаемости бетона, таких как сорбционная и проникающая способность хлоридов, скорость ультразвукового импульса, и прочностных свойств – прочности на сжатие и на изгиб.

8. Наглядно представить процесс затягивания трещин и охарактеризовать минеральные составляющие, включая продукты заживления трещин, с помощью методов SEM, EDS и XRD.

9. На основании экспериментальных результатов разработать математические / статистические модели для количественной оценки процесса самовосстановления и определения механических свойств и долговечности самовосстанавливающихся цементных бетонных композитов, используя параметры материала.

10. Подтвердить эффективность разработанных моделей современными экспериментальными результатами и данными предыдущих исследований.

2.2 Применяемые материалы для исследований

Первостепенное значение для достижения цели разработать истинно самовосстанавливающийся бетон бактериального происхождения, который сможет самостоятельно устранять трещины, имеет правильный выбор ингредиентов, процессов и их последовательности. Данный раздел посвящен определению, выбору, подготовке и количественной оценке необходимых для исследования материалов, а также разработке методологии, которая принесла бы положительные результаты.

2.2.1 Параметры цементной смеси

2.2.1.1 Цемент

В качестве цемента использовался портландцемент общего назначения GU/10, который изготовила и поставила компания «St. Marys cement». В таблице 2.1 представлены физические и химические свойства цемента.

2.2.1.2 Зола-унос

Зола-унос класса СІ, удовлетворявшая требованиям стандарта ASTM C-618 (2012), была закуплена в компании «Лафарж», использовалась для создания модифицированных цементных композитов. Ее химические и физические свойства приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физические и химические свойства цемента и золы-уноса

Показатель	Цемент	Зола-унос кл.СІ
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА		
Удельная плотность	3,15	2,43
Крупность		
Остаток 45 мм (%)	3	17,5
Удельная поверхность по Блейну, м ² /кг	410	
Прочность на сжатие, МПа		
7-й день	32,5	
28-й день	40,5	
Время схватывания, мин		
Время начала схватывания	91	
Время окончания схватывания	198	
Содержание воздуха в растворе, об. %	8,6	
Автоклавное расширение, %	0,333	
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, %		
Диоксид кремния	19,86	41,57
Оксид алюминия	4,45	26,12
Оксид железа	2,64	3,9
Оксид кальция	62,13	14,3
Оксид магния	3,27	3,4
Серный ангидрид	3,88	1,55
Общая щелочность в пересчете на Na ₂ O	0,6	0,71
Потери при прокаливании	2	1,49

2.2.1.3 Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя для обычных растворных смесей использовали песок для бетона, а для ЕСС-смесей – песок для цементного раствора [264]. В таблице 2.2 показаны результаты ситового анализа использованных заполнителей. Модуль крупности песка для бетонной смеси составлял 2,45, а для цементного раствора – 1,56.

Таблица 2.2 – Ситовый анализ использованных заполнителей

Номер сита	Размер отверстия сита, мм	Остаток на сите, %	
		песка для бетона	песка для цементного раствора
4	4,75	0	–
8	2,36	10,3	0
16	1,18	23	3
30	600	41,7	12,6
50	300	71,7	49,4
100	150	95,7	91,4
200	75	99,7	99,6
В поддоне	–	100	100

2.2.1.4 Добавки

В качестве высококонцентрированной водопоглощающей добавки для улучшения удобоукладываемости ЕСС-смесей использовали препарат ADVA®CAST 575 компании «Grace Construction Products», представляющей собой поликарбоксилловый эфир с содержанием сухого вещества примерно 30 %, который удовлетворял требованиям стандарта ASTM C 494 типа F. Характеристики HRWRA приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики HRWRA

Свойство	Описание
Цвет	Бирюзовый
Состояние	Жидкость
pH	2,7–6,5
Точка кипения	100 °C
Точка замерзания	0 °C
Удельный вес	1,1

2.2.1.5. Волокно из поливинилового спирта (PVA)

Для ЕСС-смеси использовали PVA-волокно длиной 8 мм и диаметром 40 мкм, прочностью при растяжении 1 600 МПа, плотностью 1 300 кг/м³. Поверхность волокна покрыта смазкой (концентрация 1,2 % по массе) для ослабления химической связи и трения на границе волокно–матрица.

2.2.2 Используемые для формирования бетонов бактерии, материалы и вещества

2.2.2.1 Бактерии

Как уже упоминалось в обзоре литературы, наиболее перспективными бактериальными средствами, которые могут выдержать различные экстремальные условия окружающей среды, такие как температура, минерализация, pH и концентрация кислорода, являются аэробные алкалофильные спорообразующие бактерии вида *Bacillus* [241]. Также в предыдущей главе отмечалось, что для выработки карбонатных ионов, которые необходимы для получения минеральных осадков, выбранные бактерии должны быть уреазоположительными [242, 286, 338]. В качестве контрольного для нашего исследования выбран такой уреазоположительный бактериальный вид, как *Sporosarcina pasteurii*, поскольку его более широко используют в качестве стандартной спорообразующей вырабатывающей кальцит бактерии при обработке трещин в бетоне. Для исследования выбран еще один вид бактерий – *Sporosarcina ureae*, обладающий весьма перспективной уреазной активностью [261, 305], но насколько известно, даже при таких количествах его не использовали в экспериментах по самовосстановлению бетона. Вид *Sporosarcina ureae* выбран, так как известно, что эти микроорганизмы очень тесно связаны с бактериями вида *Sporosarcina pasteurii* и обладают высоким уровнем никельсодержащей уреазы [279]. В обзоре литературы было отмечено, что в осаждении кальцита участвуют различные подвиды *Bacillus subtilis*

[338]. Поэтому микроорганизмы *Spizizenii*, как подвид *Bacillus subtilis* также выбраны для настоящего исследования. В геноме они содержат гены *ureA*, *ureB* и *ureC* и для всех трех подгрупп – альфа, бета и гамма. Поэтому у них высокий генетический потенциал. Этот вид имеет ген, необходимый для выполнения работы [257]. Все вышеупомянутые микроорганизмы представляют собой спорообразующие бактериальные виды, обычно выделяемые из почвы.

Три различных вида бактерий – *Sporosarcina ureae* (DSM 2281), *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) и подвид *Bacillus subtilis* – *Spizizenii* (DSM 15029) были приобретены из Немецкой коллекции микроорганизмов и клеточных культур (DSMZ) (г. Брауншвейг, Германия).

2.2.2.2 Материалы-носители

Для повышения бактериальной активности и жизнеспособности бактериальных клеток невозможно добавить их непосредственно в бетон [241]. Поэтому в данном исследовании необходимо сравнить возможное использование различных материалов, таких как цеолит и пемза, в качестве защитного материала – носителя бактерий. Пемза – инертный алюмосиликатный минерал вулканического происхождения с высокой пористостью и низкой плотностью [247, 276]. В литературном обзоре упоминалось об успешном ее использовании в качестве носителя при удалении токсичных соединений из промышленных сточных вод [362]. Однако никто не использовал этот материал в качестве носителя бактерий в бетоне. С учетом довольно высокой и стабильной во времени активности в процессе денитрификации, хороших механических свойств, низкой себестоимости и незначительных энергозатрат при производстве в этом исследовании пемза также выбрана в качестве материала для иммобилизации микроорганизмов. Другим материалом-носителем выбран клиноптилолит (минерал из группы цеолитов), который также является перспективным материалом для иммобилизации микроорганизмов из-за его шероховатости, большой удельной поверхности и высокой пористости.

Оба материала являются кристаллическими, микропористыми, гидратированными алюмосиликатными минералами с размером пор 0,3–0,1 нм [363]. Несмотря на то, что никто не использовал этот материал в качестве носителя бактерий в бетоне, благодаря широкому распространению в природе цеолит часто используют для иммобилизации бактерий в процессах очистки сточных вод [362].

Цеолит (цеолитовый песок) поставляла компания «Zeo Inc» (г. Мак-Кинни, Техас, США), а пемзу – компания «Garibaldi Pumice Ltd» (г. Бернаби, Британская Колумбия, Канада). В таблице 2.4 представлены физические и химические свойства цеолита и пемзы.

Таблица 2.4 – Физические и химические свойства цеолита

Показатель	Цеолитовый песок	Пемза
1	2	3
Физические свойства		
Размер частиц, мм	0,42–1,4 Менее 2 % с размером меньше 0,42 мм и менее 2 % с размером больше 1,4 мм	0,1 – 0,3
Эффективный размер, мм	0,62	
Коэффициент однородности	1,6	
Средний размер, мм	0,8	
Масса единицы объема, кг/м ³	880	608
Цвет	Светло-серо-зеленый	Светло-серо-белый
Удельная поверхность БЭТ	29,3 м ² /г	
Удельная плотность (отношение плотности вещества к плотности воды)		1 366
Химические свойства		
Диоксид кремния, %	64-70	60
Оксид алюминия, %	10-12	16
Оксид калия, %	3-5	2
Оксид кальция, %	1-3	5
Оксид натрия, %	0,35 -2,00	6
Влага	<10	
Тип цеолита	Клиноптилолит	

2.2.2.3 Минеральная питательная среда

Чтобы обеспечить возможность инкорпорированным бактериям осаждать известняк, в процессе литья в бетон следует добавить подходящий минеральный субстрат. В качестве источника кальция в настоящем исследовании выбран лактат кальция, успешно применяющийся в бетоне [240]. Бактерии с уреолитической активностью используют мочевины в качестве источника азота: уреазы гидролизует мочевины, выделяя ионы аммония и карбонат-ионы [364]. Поэтому в качестве источника азота для этих бактерий мы выбрали мочевины. Вспомогательным средством для исследования и питательной средой для роста бактерий служил дрожжевой экстракт, поскольку он успешно используется в производстве бетона [248].

Лактат кальция приобрели в компании «Sigma Aldrich Canada Ltd.» (г. Оквилл, Онтарио), а мочевины и дрожжевой экстракт – в компании «Bio basic Canada Inc.» (г.Маркхем, Онтарио).

2.2.2.4 Другие химические реактивы

Все остальные химические реактивы (если не указано иное) имели квалификацию «для аналитических целей» и получены от компаний «Fisher Scientific Ltd.» (г. Непин, Онтарио), «Sigma Aldrich Canada Ltd.» (г. Оквилл, Онтарио) и «Bio basic Canada Inc.» (г.Маркхем, Онтарио). Пробирки фирмы «Falcon» приобретены в компании «Fisher Scientific Ltd.» (г. Непин, Онтарио).

2.3 Этапы исследований

В этом разделе дается детальное описание используемых материалов и экспериментальных методов, подробно обсуждаются различные методики испытания, которые применяются для изучения бетонов, модифицированных

микробиологической добавкой и эффективности их самовосстановления. Исследование проводили в пять этапов: 1) изучение способов культивирования микроорганизмов, их способности к спорообразованию, характеристик прорастания и процент выживаемости различных бактерий при обработке в условиях высоких температур и значений pH; 2) оценка уреолитической активности выбранных бактерий, иммобилизованных в цементном растворе с высоким значением pH; 3) проверка влияния добавок восстанавливающего вещества на прочность при сжатии образцов из цементного раствора; 4) исследование протекания процесса самовосстановления в образцах с наличием трещин, что включает: подготовку и испытание растрескавшихся цилиндрических образцов из цементного раствора с целью выявления влияния самовосстановления с участием бактерий на проницаемость, а также подготовку и испытание образцов из цементного раствора, изготовленных в виде балочек (в которых присутствуют реальные трещины) для определения и количественного описания эффективности заживления трещин с привязкой к структурным характеристикам (с точки зрения зависимости величины прогиба от нагрузки, прочности на сжатие и пр.) во времени; 5) изучение самовосстановления ЕСС-материалов.

2.3.1 Первый этап. Культивирование бактерий и тестирование на выживание

В этом разделе обсуждаются методы тестирования для оценки роста, спорообразования, прорастания и процента выживания бактерий при обработке в условиях высоких температур и высоких значений pH.

2.3.1.1. Культивирование бактерий

Культуры *Sporosarcina ureae* (DSM 2281) и *Spizizenii* (DSM 15029) (подвид бактерий *Bacillus subtilis*) выращивали на жидкой питательной среде,

состоящей из 8 г/л питательного бульона (5 г/л пептона и 3 г/л экстракта мяса) при pH 7, как указано в руководстве DSMZ. Для бактерий *S. ureae* pH доводили до 7 добавлением 20 г/л мочевины. Культуры *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) выращивали на жидкой питательной среде из 30 г/л триптон-соевого бульона (15 г/л пептона из казеина, 5 г/л пептона из соевой муки и 5 г/л NaCl). Согласно рекомендации DSMZ в каждую питательную среду добавляли 10 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для усиления спорообразования. Все жидкие питательные среды стерилизовали в автоклаве в течение 20 мин при 120 °C. Все культуры инкубировали аэробно при 30 °C в течение 24 ч при встряхивании со скоростью 250 об/мин. Процесс роста и спорообразования бактерий регулярно контролировали и подвергали количественной оценке методом оптической микроскопии. Культуру высевали в чашки с питательным агаром и выдерживали при комнатной температуре. На рис. А.1 приложения А показаны чашки с агаровой средой с культурами *Sporosarcina pasteurii*, *Spizizenii* и *Sporosarcina ureae* с нанесенными штрихами. Чистую культуру выдерживали в чашке питательного агара и консервировали криометодом в 20% глицерине при –80 °C.

2.3.1.2. Устойчивость бактерий к высокой температуре и щелочности среды

Чтобы изучить устойчивость бактериальных спор к высокой температуре и pH, бактериальные растворы подвергали воздействию высокой температуры (65 °C) и высокой щелочности (pH 10) в течение почти 1 часа. Все культуры инкубировали при 30 °C во встряхивающем устройстве при 250 об/мин в течение 48 часов. Натуральные образцы взбалтывали в стерильном физиологическом растворе (9 г/л NaCl), разбавляли соответствующим образом и высевали для выращивания на агар с требуемой питательной средой, указанной поставщиком. Количество жизнеспособных микроорганизмов определяли путем посева разбавленной взвеси клеток на пластину с пита-

тельным агаром в случае *Spizizenii* (подвид *Bacillus subtilis*) (DSM 15029), питательным агаром и мочевиной в случае *Sporosarcina ureae* (DSM 2281) и триптон-соевым агаром и мочевиной в случае *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33). Количество термостойких спор рассчитывали путем посева после нагревания при 65 °С в течение 15 и 45 мин.

2.3.1.3. Способность бактерий вырабатывать минеральное вещество

Для исследования способности всех выбранных бактерий производить кристаллы кальцита естественные образцы суспендировали в стерильном физиологическом растворе (9 г/л NaCl), разбавляли соответствующим образом и высевали на агар, содержащий 3 г/л питательного бульона, 20 г/л мочевины, 2,12 г/л NaHCO₃, 10 г/л NH₄Cl и 30 ммоль CaCl₂ · 2H₂O. Образование кристаллов наблюдали на 7-й и 14-й день. Также сделали посев образца почвенной жидкости, чтобы попытаться получить кристаллы из окружающей среды.

2.3.2 Второй этап. Испытание уреолитической активности бактерий

Этот раздел посвящен исследованию уреолитической активности иммобилизованных в цеолите или пемзе бактерий, помещенных в цементное молоко с высоким pH.

2.3.2.1 Построение калибровочной кривой

Подготовлена серия стандартных растворов с содержанием 0; 100,0; 200,0; 300,0; 400,0 и 500,0 мкл раствора аммиачного азота, разбавленного до 5 мл водой. К ним добавляли 100 мкл реагента Несслера и перемешивали. Через 30 мин на фотометре измеряли оптическую плотность растворов при 425 нм, используя в качестве холостой пробы дистиллированную воду. В приложении А представлены калибровочные кривые, построенные на основании полученных данных.

2.3.2.2 Условия роста бактерий

Среда для роста бактерий *Sporosarcina ureae* (DSM 2281) и *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) содержала дрожжевой экстракт и мочевины. Питательную среду из дрожжевого экстракта сначала выдерживали в автоклаве в течение 20 мин при 120 °С, а затем в нее добавляли раствор стерилизованной мочевины, который получали путем фильтрации через стерильный миллипоровый фильтр с размером пор 0,2 мкм. Конечные концентрации дрожжевого экстракта и мочевины в среде для роста составляли 20 г/л каждая. Культуры инкубировали при 30 °С на встряхивающем устройстве со скоростью 150 об/мин в течение 24 часов. Бактериальные клетки отделяли путем центрифугирования выращенных в течение 24 часов культур (с ускорением 5 000 g в течение 5 мин) и повторно взбалтывали в физиологическом растворе (9 г/л NaCl). Концентрация бактериальных клеток в суспензии составляла 10⁸ клеток/мл.

2.3.2.3 Активность иммобилизованных бактерий в среде с нейтральным и высоким pH

Исследовали уреолитическую активность двух видов бактерий – *Sporosarcina ureae* (DSM 2281) и *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) без иммобилизации и с иммобилизацией в средах с различными значениями pH. Полученную бактериальную суспензию смешивали с двумя различными стерильными носителями, такими как цеолит и пемза, в пробирке фирмы «Falcon» емкостью 50 мл. В каждой пробирке смешивали 30 мл бактериальной суспензии с 4 г материала-носителя. Затем пробирки помещали во встряхивающее устройство на 1 ч [359]. Образцы цеолита и пемзы представлены на рис. А.2 приложения А. Нейтральную питательную среду с мочевиной получили в результате коррекции значения pH при помощи 1 М раствора NaOH. Высокое значение pH в среде бетона создано добавлением цементного

порошка в питательную среду с мочевиной. Чтобы убедиться, что он полностью прореагировал с водой, суспензию цемента на один день помещали во встряхивающее устройство. Измеренное значение pH составляло 12,5 [358]. Затем в эту суспензию переносили иммобилизованные в цеолите или пемзе бактерии. Эту смесь называли цементным молочком. Его обрабатывали во встряхивающем устройстве в течение 5 дней. К суспензии цемента также добавляли неиммобилизованные бактериальные клетки, чтобы сравнить уреолитическую активность иммобилизованных и неиммобилизованных клеток. Уреолитическую активность бактерий характеризовало количество разлагаемой бактериями мочевины, которое определяли как общее количество аммонийного азота в питательной среде. Из 1 моль мочевины образуется 2 моль NH_4 . Следовательно, количество NH_4 соответствует количеству разложенной мочевины. Количество разложенной в течение 1, 3 и 5 дней мочевины измеряли колориметрически по методу Нesslerа [284], который описан в разделе 2.3.2.4.

2.3.2.4 Анализ $\text{NH}_4\text{-N}$ методом Нesslerа

В образцах цементного молока концентрацию ионов аммония в иммобилизованной в пемзе и цеолите биомассе определяли спектрофотометрически по методу Нesslerа [284]. Образцы центрифугировали, а полученную надосадочную жидкость переносили в чистую пробирку и замораживали. Перед разбавлением образцы размораживали, доводили их концентрацию до значений в диапазоне от 0 до 0,5 ммоль. 2 мл разбавленного образца смешивали с 100 мкл реагента Нesslerа и выдерживали в течение ровно 1 мин перед измерением оптической плотности при 425 нм. Полученные значения поглощения сравнивали с поглощением стандартных растворов хлорида аммония, измеренным таким же методом (раздел 2.4.3.1).

2.3.3 Третий этап. Исследование влияния добавок восстанавливающего средства на процесс самовосстановления. Измерение прочности на сжатие образцов из цементного раствора

В этом разделе описано приготовление восстанавливающих средств и образцов цементного раствора, а также испытание прочности на сжатие кубиков из цементного раствора.

2.3.3.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе бактерий

Бактерии *Sporosarcina ureae* (DSM 2281) и *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) выращивали способом, описанным в разделе «Условия роста бактерий». Бактерии *Spizizenii* (DSM 15029) выращивали способом, описанным в разделе «Культивирование бактерий». На рис. А.3 приложения А показана культура на жидкой питательной среде, выращенная в термостате для бактериальных культур. Для отделения бактериальных клеток от остатков питательной среды 30 мл бактериальной культуры помещали в отдельные 50-миллилитровые пробирки фирмы «Falcon». Бактериальные клетки получали путем центрифугирования каждой пробирки, содержащей выращиваемые культуры (с ускорением 5 000 g в течение 5 мин.). На рис. А.4 и рис. А.5 приложения А изображено перенесение выращенной культуры пробирки и центрифугу соответственно, а на рис. А.6 показаны пробирки фирмы «Falcon» с выделенными клетками. Полученные клетки повторно суспендировали в физиологическом растворе (NaCl, 9 г/л). Затем полученную чистую бактериальную суспензию разбавляли физиологическим раствором для получения образцов с различной плотностью клеток. Для определения оптимальной концентрации бактериальных клеток, которые обеспечат максимальную прочность бетона, выбраны три различные концентрации – 104, 106 и 108 клеток/мл. Полученные после промывания три бактериальные суспензии по 30 мл каждая смешивали с 12 г стерильного порошка цеолита или пемзы в пробирках фирмы «Falcon» объемом 50 мл. Для 1,2 л бактериального раствора потребовалось 40 проби-

рок. Затем пробирки на 1 час помещали во встряхивающее устройство, работающее со скоростью 100 об/мин [358]. На рис. А.7 приложения А показаны бактериальные клетки, иммобилизованные в цеолите и пемзе. В качестве исходного вещества для образования карбоната кальция использовали лактат кальция ($\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$). Помимо этого, добавляли необходимые для бактерий мочевины как источник фермента уреазы и дрожжевой экстракт как источник углерода и азота. Все ингредиенты по отдельности обрабатывали в автоклаве, а затем смешивали, чтобы предотвратить образование осадка. Результирующее значение pH среды довели до 9, чтобы избежать возможного химического осаждения карбоната кальция. Иммобилизованные в цеолите и пемзе бактерии в комплексе с питательной средой образуют восстанавливающее средство.

2.3.3.2 Подготовка образцов цементного раствора

Поскольку для осуществления процесса самовосстановления бактерии и питательные вещества должны быть включены в матрицу цементного раствора, следует оценить его совместимость с компонентами восстанавливающего средства путем предварительного определения прочности на сжатие. Проведена серия испытаний для определения возможного влияния добавления бактерий (трех разных типов) и органических соединений на прочностные характеристики цементного раствора. Для определения влияния добавок восстанавливающего средства на прочность были приготовлены образцы цементного раствора в виде кубиков с инкорпорированными бактериями и без них (контрольные образцы). В процессе смешивания питательные вещества (дрожжевой экстракт, мочевина и лактат кальция с концентрацией 0,2, 2 и 2 % от массы цемента соответственно) сначала растворяли в части воды для замеса, а другую часть заменяли суспензией иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий.

Для определения оптимального количества лактата кальция, которое необходимо ввести в цементный раствор, проведены испытания с 4 различными его концентрациями: 1, 2 и 3 и 4 % от массы цемента. При этом процентное содержание других питательных веществ, таких как мочевины и дрожжевой экстракт, на протяжении всего испытания поддерживалось постоянным, чтобы уменьшить количество возможных комбинаций. Для предварительного испытания использовали 36 кубиков, изготовленных из цементного раствора. Раствор питательных веществ смешивали с цементом и песком, соединяли их со смесью, содержащей иммобилизованные в цеолите и пемзе бактерии. На рис. А.9 приложения А показаны пресс-формы и образцы, изготовленные из цементного раствора.

2.3.3.3 Влияние процесса самовосстановления бетона на прочность при сжатии

Для изготовления образцов из цементного раствора использовали обычный портландцемент с соотношением вода-цемент (w/c) 0,5 и цемент-песок (c/s) 0,333. Для каждой концентрации клеток, минерального субстрата и материала-носителя готовили минимум три одинаковых образца в виде кубиков. Контрольные образцы готовили аналогичным способом, но без добавления бактериальных клеток. Было подготовлено 9 смесей различного состава с 3 различными концентрациями бактериальных клеток. В общей сложности приготовили 324 кубика размером 50,8 мм $\times$ 50,8 мм $\times$ 50,8 мм. В таблице 2.5 показаны компоненты всех 9 смесей для девяти кубиков из цементного раствора. Все образцы извлекали из пресс-формы в возрасте 24 ч, затем выдерживали в помещении с кондиционируемым воздухом до проведения испытания. С целью изучения изменения прочности материала с возрастом в зависимости от добавления восстанавливающего средства определяли прочность на сжатие кубиков на 7, 14, 28, 60, 180 и 270-й день. На рис. А.10 приложения А представлена схема проведения испытания на сжатие.

Таблица 2.5 – Составы цементного раствора в пересчете на массу цемента

Номер смеси	Образец	Цемент	Песок	Вода	Носитель	BS	NS	w/c	c/s
1	Контрольный	1	3	0,5	–	–	–	0,5	0,333
2	NS+цеолит	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
3	NS+пемза	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
4	<i>S.pasteurii</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
5	<i>S.pasteurii</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
6	<i>B.subtilis</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
7	<i>B.subtilis</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
8	<i>S.ureae</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
9	<i>S.ureae</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333

Примечание. NS – питательная среда; BS – бактериальный раствор.

2.3.4 Четвертый этап. Исследование процесса самовосстановления

Эффективность влияния инкорпорированных в образцы цементного раствора бактерий на процесс самовосстановления оценивали, измеряя возобновление прочностных свойств образцов путем испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках, измерения скорости ультразвукового импульса (UPV), определения таких свойств проницаемости, как сорбционная способность и проницаемость хлоридов-ионов (RCPT).

2.3.4.1 Испытания на изгиб и измерения скорости ультразвукового импульса

Для каждого состава смеси были подготовлены армированные волокном образцы в виде балочек размером $50 \times 75 \times 360$ мм для испытания восстановления прочности и измерений скорости ультразвукового импульса. На рис. А.11 приложения А показаны балочки из цементного раствора и пресс-формы. Волокнистый наполнитель применяли для облегчения образования крупных трещин с последующим механическим нагружением при сохранении целостности образца. Из 9 различных смесей отобрано 90 балок. В таблице 2.6 указан состав всех 9 смесей. Все образцы извлекали из пресс-формы

в возрасте 24 ч, затем до начала эксперимента выдерживали в помещении с кондиционируемым воздухом. Через 28 дней проводили испытание на изгиб с приложением нагрузки в четырех точках при скорости нагружения 0,125 мм/мин на испытательной машине системы тестирования материалов (MTS). Длина полного пролета составляла 300 мм, середина пролета – 100 мм. На рис. А.12 приложения А представлена схема проведения этого испытания. В процессе эксперимента компьютеризированная система записи данных регистрировала значения нагрузки и прогиба в средней точке пролета, на основании которых построили кривую зависимости прогиба от нагрузки. Все образцы были испытаны после пикового нагружения, а окончательный прогиб контролировали, когда нагрузка остановилась на значении 0,6 мм, что привело к образованию трещин в области середины пролета образца. Ширину трещин измеряли портативным микроскопом «Crack Scope». Она варьировалась в диапазоне 0,2– 0,6 мм для каждого образца.

Таблица 2.6 – Состав смесей из армированного волокнами цементного раствора в пересчете на массу цемента

Номер смеси	Образец	Цемент	Песок	Вода	Носитель	BS	NS	ПБА	w/c	c/s
1	Контрольный	1	3	0,5	–	–	–	0,046	0,5	0,333
2	NS+цеолит	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,046	0,5	0,333
3	NS+пемза	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,046	0,5	0,333
4	<i>S.pasteurii</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333
5	<i>S.pasteurii</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333
6	<i>B.subtilis</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333
7	<i>B.subtilis</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333
8	<i>S.ureae</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333
9	<i>S.ureae</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,046	0,5	0,333

2.3.4.2 Исследование влияния процесса самовосстановления на регенерацию прочности по результатам испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках

Каждый образец с трещинами в горизонтальном направлении погружали в пластиковые контейнеры с водопроводной водой, которые сообщались с

атмосферой в течение всего инкубационного периода. Над образцами был слой воды высотой около 1 см, что обеспечивало диффузию кислорода к бактериям. После 120 дней инкубации образцы извлекали и проводили испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках. Все образцы нагружали до разрушения.

2.3.4.3 Влияние процесса самовосстановления на измерения скорости ультразвукового импульса

Измерение скорости ультразвукового импульса (UPV) считается надежным неразрушающим методом оценки повреждений в бетоне. UPV измеряли в балочках из цементного раствора до нагружения, после нагружения и ежемесячно после залечивания трещин. Результаты измерений служили индикатором наличия повреждений.

2.3.4.4 Влияние процесса самовосстановления на проницаемость

Другой способ оценки степени самовосстановления – контроль параметров проницаемости. Проникновение воды или ионов хлора в бетон может отрицательно сказаться на длительности срока его эксплуатации. Во-первых, вода может вызвать эффект оттаивания – замораживания и привести к коррозии стальной арматуры в бетоне. Следовательно, скорость поглощения бетоном воды или хлорид-ионов из соленой воды становится важным свойством, которое следует протестировать.

Для быстрого испытания проникающей способности хлоридов и сорбционной способности были подготовлены два различных типа смесей: обычный цементный раствор с отверстиями и раствор, армированный волокнами. Обычный раствор готовили из портландцемента общего назначения с соотношением вода/цемент 0,5 и цемент/песок 0,333. Отверстия в образцах, изготовленных из этой смеси, проделывали при помощи лески диаметром 0,25

мм, которую вставляли в пресс-формы во время литья и удаляли через 24 часа. На рисунке А.13 приложения А представлен образец с отверстием.

Для экспресс-испытания проникающей способности хлоридов и определения сорбционной активности образца из смеси каждого состава подготовлены 6 цилиндрических образцов диаметром и высотой 100 и 50 мм соответственно. Сначала были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 100 мм и высотой 200 мм, из центральной части которых с помощью алмазной пилы вырезали три диска толщиной 50 мм. Из 18 различных смесей было подготовлено в общей сложности 108 цилиндров. После 7-дневной выдержки три образца отобрали в качестве контрольных, а три других образца из армированного волокнами цементного раствора предварительно подвергли нагружению на растяжение для образования в них трещин. На рисунке А.14 приложения А показана схема проведения испытания на растяжение до появления в материале трещин. Перед испытанием при помощи портативного микроскопа измеряли ширину трещин на растрескавшихся образцах. Для всех смесей первый этап обоих испытаний проводили после 7 дней выдержки. Перед началом второго этапа испытаний образцы выдерживали в воде в течение 120 дней.

2.3.4.5 Определение сорбционной активности образца

Тестирование сорбционной способности образца основано на стандарте ASTM C1585. В ходе испытания регистрировали увеличение массы цилиндрического образца размером 100×50 мм через заданные интервалы времени, когда происходило поглощение воды капиллярным всасыванием. Перед каждым испытанием образцы высушивали в сушильном шкафу при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 дней. Только одна поверхность образца соприкасалась с водой, глубина его погружения составляла от 1 до 3 мм. На другие грани наносили эпоксидное покрытие, с тем чтобы поток проходил через образец только в

одном направлении. На рисунке А.15 приложения А показана испытательная установка для определения сорбционной способности. Измерения проводили через равные промежутки времени – 1, 5, 10, 15, 20, 30 мин; 1, 2, 3, 4, 5 и 6 ч; 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 дней. Сразу же после измерения испытуемые образцы повторно погружали в воду. Испытание повторяли трижды. Значения скорости абсорбции ($\text{мм}^3/\text{мм}^2$), которые определяли как изменение массы (г), поделенное на площадь поперечного сечения образца (мм^2) и плотность воды при зарегистрированной температуре ($\text{г}/\text{мм}^3$), наносили на график в зависимости от корня квадратного из времени ($\text{сек}^{0,5}$). Наклон результирующей кривой характеризует сорбционную способность образца в течение периода испытания.

2.3.4.6 Экспресс-испытание проницаемости хлорид-ионов

Хлориды могут проникать в бетон различными способами, например в результате капиллярного поглощения, под действием гидростатического давления и вследствие диффузии. Однако преобладающее значение имеет диффузия, происходящая в том случае, когда внешняя концентрация ионов хлора превышает внутреннюю. В результате хлорид-ионы проникают в бетонную матрицу. Проницаемость – еще один механизм проникновения хлоридов, которому способствует градиент давления. После попадания содержащей хлориды воды на сухую поверхность она будет просачиваться в структуру пор за счет капиллярного всасывания. Такая абсорбция обусловлена градиентом влажности. Основным фактором, который регулирует скорость проникновения ионов хлора в бетонную матрицу, является внутренняя структура пор, зависящая от многих факторов, а именно от состава смеси, степени гидратации, условий твердения и использования других дополнительных материалов.

Все эти причины провоцируют потенциальный риск возникновения коррозии, вызванной хлорид-ионами. Следовательно, бетон необходимо испытать на проницаемость ионов хлора. Экспресс-испытание основано на его электропроводности. На образец воздействовали разностью потенциалов 60 В. Затем измеряли суммарный заряд, прошедший через образец в течение 6 часов, и выражали его величину в кулонах. Более низкая проницаемость и более высокая устойчивость к проникновению ионов хлорида могут характеризоваться уменьшением величины суммарного заряда.

Быстрое испытание проницаемости хлоридов разработано как экспресс-тест, позволяющий измерять скорость переноса ионов хлора в бетон. Его проводили в соответствии с двумя очень похожими стандартами – AASHTO T 277 и ASTM C 1202. Образцы помещали в чашу вакуумного эксикатора и выдерживали в течение 3 часов. Затем без доступа воздуха эксикатор заполняли дистиллированной водой, так чтобы она полностью покрывала образцы. Затем снова поддерживали вакуум в течение еще 1 часа. После этого образцы оставляли пропитываться водой из контейнера в течение еще 18 часов. На рисунке А.16 приложения А показан образец, погруженный в воду в чаше эксикатора.

Образцы извлекали из эксикатора, высушивали и помещали в контейнер. Одна сторона контейнера была заполнена 3% раствором хлорида натрия (эта сторона ячейки будет подключена к катодной клемме источника питания), а в другую заливали раствор гидроксида натрия (0,3 н) и подключали к анодной клемме. Суммарный прошедший через образцы заряд (выраженный в кулонах) определяли по истечении 6 часов. Величина проницаемости хлоридов прямо пропорциональна количеству прошедшего заряда. Объяснение заключается в следующем: чем больше кулоновское число или заряд, перенесенный за время испытания, тем больше проницаемость образца. Если испытание проводили при 60 В, установка не могла дать какой-либо результат и он отображался в виде коэффициента перенапряжения из-за добавления раз-

личных ионов и волокон. Поэтому в данном исследовании испытание проводили при 30 В, хотя стандартное напряжение для RCP в соответствии со стандартом ASTM составляет 60 В.

2.3.4.7 Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа

Сканирующий электронный микроскоп, по сути, является микроскопом с высокой кратностью увеличения, в котором сфокусированный сканирующий электронный луч формирует изображения образца как сверху вниз, так и в поперечных сечениях. С целью исследования морфологии и химических составляющих продуктов самовосстановления и наблюдения за этим процессом выбранные образцы исследовали с методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. SEM осуществляется с помощью мощного прибора, позволяющего изучать неоднородные материалы и поверхности.

После четырехмесячного восстановления в воде выбранные образцы каждой смеси исследовали на растровом электронном микроскопе модели JEOL JSM-6380LV, 20 В. Для электронной микроскопии использовали обратные рассеянные электронные изображения (BES). Перед просмотром на электронном микроскопе образцы с залеченными трещинами разрезали на маленькие кубики и полностью высушивали при температуре 50 °С в сушильном шкафу в течение трех дней. Для обнаружения компонентов осаждения использовали энергодисперсионный спектрометр, подключенный к электронному микроскопу. Перед исследованием все выбранные образцы покрывали золотом при помощи системы для нанесения покрытий «Denton vacuum Desk IV». На рисунке А.17 приложения А показаны система для нанесения покрытий «Denton vacuum Desk IV» и готовый к нанесению покрытия образец.

Рентгенодифракционный анализ – это неразрушающий метод, который используется для определения элементов, присутствующих в каком-либо конкретном веществе. Порошковая рентгеновская дифрактометрия является наиболее известным методом для определения структуры объемных материалов и тонких пленок. Рентгеновские дифракционные спектры получены на дифрактометре модели «X'Pert PRO» с модулятором рентгеновской трубки PW3373 / 10Cu LLF DK 400324 (45 кВ и 40 мА) и углом сканирования от 3 до 60°. Перед размещением на стекловолоконный фильтр слой карбоната кальция, образованный вблизи трещин на выбранных образцах 9 смесей, отделяли и шлифовали. Идентификацию компонентов выполняли путем сопоставления со стандартами Международного центра дифракционных исследований. Принцип метода дифракции рентгеновских лучей заключается в том, что при исследовании смеси веществ измеренная интенсивность дифракционного пика прямо пропорциональна концентрации компонента смеси, которому он соответствует. Образцы для рентгеноструктурного анализа готовили в порошкообразной форме. На рисунке А.18 приложения А представлено устройство «X'Pert PRO» и помещенные в него образцы.

2.3.5 Пятый этап. Исследование самовосстановления модифицированных цементных композитов

Программа экспериментов, направленных на исследование процесса самовосстановления бактериальных ЕСС, в основном была сосредоточена на изучении изгибных свойств балочек. Эффективность самовосстановления при наличии включенных в образцы ЕСС бактерий оценивали путем измерения восстановления прочности материала в испытаниях на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках и определения скорости ультразвукового импульса. Для анализа были отобраны четыре разные смеси. Смесь М1 представляет собой обычный ЕСС, который служил контрольным образцом. В отличие от образцов из обычного цементного раствора и арми-

рованного волокнами (волокна PVA), исследованных в проведенном ранее изыскании, на данном этапе исследований также анализировали ЕСС с бактериями вида *Sporosarcina pasteurii* без иммобилизации в материале-носителе (смесь М2). Результаты тестирования должны выявить эффективность процесса самовосстановления, который обеспечивается бактериями без какого-либо защитного материала-носителя. Смеси ЕСС с бактериями вида *Sporosarcina pasteurii* и *Spizizenii* (подвид *Bacillus subtilis*), иммобилизованными в цеолите, обозначены соответственно как М3 и М4.

2.3.5.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе бактерий

Отобраны два вида бактерий (*Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* *ubsp. Spizizenii*) и один материал-носитель – цеолит, который в предыдущем исследовании проявил лучший эффект самовосстановления как в обычном цементном растворе, так и в фиброармированном.

Бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) выращивали таким же способом, как описано в разделе «Условия роста бактерий», а бактерии вида *Spizizenii* (DSM 15029) – таким же способом, как описано в разделе «Культивирование бактерий». Для смеси М2 полученные клетки повторно взбалтывали в физиологическом растворе (9 г/л NaCl) и использовали как часть воды для замеса. Другие препараты для изготовления восстанавливающего средства на основе бактерий готовили так же, как описано в разделе 2.3.4.1.

2.3.5.2 Подбор состава модифицированных цементных композитов

Использовали портландцемент общего назначения GU/10, который изготовила и поставила компания «St. Marys cement», золу-унос класса CI, местный дробленый песок с максимальным размером частиц 1,18 мм, волокна из поливинилового спирта (PVA) длиной 8 мм и диаметром 40 мкм. Со-

став смесей представлен в таблице 2.7. FA и портландцемент рассматривались как связующие.

Таблица 2.7 – Состав ЕСС в пересчете на массу цемента

Компонент	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Вода	0,581	–	–
Цемент	1	1	1
FA	1,2	1,2	1,2
Песок	0,798	0,660	0,563
ПВА	0,046	0,046	0,046
HRWRA	0,009	0,009	0,009
w/b (вода/связующее)	0,27	0,27	0,27
Цеолит	–	–	0,096
NS	–	0,290	0,290
BS	–	0,290	0,290

Примечание. NS в пересчете на массу цемента включала $0,002 \text{ кг/м}^3$ дрожжевого экстракта, $0,02$ мочевины и $0,02 \text{ кг/м}^3$ лактата кальция.

2.3.5.3 Процедура смешивания и приготовления образцов

Образцы готовили в миксере «Hobart» емкостью 20 л с различной последовательностью смешивания для каждой смеси. Для приготовления смеси M1 сначала все твердые материалы, включая песок, цемент и золу-унос, предварительно перемешивали в течение 1 мин. Затем в миксер добавляли 90 % воды. В течение последующих 2 мин скорость миксера увеличивали. Остальные 10 % воды и суперпластификатор (SP) добавляли до получения однородной смеси. Последним этапом в процедуре смешивания было добавление в миксер PVA-волокна двумя порциями. Смешивание продолжалось еще 3 мин. Следует отметить, что для достижения лучшей дисперсии волокон и удобоукладываемости материала в каждой смеси слегка откорректировали количество SP. В случае ЕСС-смесей с использованием бактерий (M2, M3 и M4) после смешивания сухих материалов добавляли 75 % питательного раствора и 100 % бактериального раствора. В течение последующих 2 мин скорость миксера увеличивали. Остальные 25 % питательного раствора и SP

добавляли до получения однородной смеси. Дальнейшая последовательность смешивания была аналогична смеси М1. На рисунке А.19 приложения А показано заполнение пресс-формы для отливки балочки из смеси для ЕСС. Удобоукладываемость смеси оценивали с помощью обычного испытания на осадку конуса. Как видно из рисунка А.19, смеси для ЕСС обладают отличной удобоукладываемостью. Отпадает необходимость в вибрационном уплотнении. Однако для получения гладкой поверхности потребовалась небольшая корректировка вручную.

Из каждой смеси приготовили 9 образцов-кубиков размером $50,8 \times 50,8 \times 50,8$ мм и 12 балочек размером $50 \times 75 \times 360$ мм для проведения испытания на прочность на сжатие и на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках. Все образцы извлекали из пресс-формы в возрасте 24 часов, а затем выдерживали в помещении с кондиционируемым воздухом до проведения испытания.

2.4 Методы исследований

2.4.1 Испытание на сжатие и изгиб

Прочность на сжатие образцов-кубиков определяли в соответствии со стандартом ASTM C109 (1997 г.). Испытывали как минимум по 3 кубика в каждого возраста.

Для изучения влияния процесса самовосстановления на изгибные свойства проводили испытание на изгиб балочек с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках. Скорость нагружения была 0,125 мм/мин. Испытание проводили на машине системы тестирования материалов. Длина полного пролета составляла 300 мм, середина пролета - 100 мм. Набор тестов аналогичен указанному в разделе 2.3.5.2. В процессе испытания регистрировали значения нагрузки и прогиба в средней точке пролета. Все образцы были предварительно нагружены до прогиба 50 % от максимального прогиба

разрушенного образца, после достижения которого нагрузку снимали. Затем образцы извлекали и выдерживали в воде до достижения возраста 56 суток с целью проверки самовосстановления материала. Предварительное нагружение проводили через 28 суток выдержки, чтобы сформировать ряд искусственных микротрещин. На рисунках А.20 и А.21 приложения А показаны разрушенный и предварительно нагруженный образцы ЕСС с включением бактерий с множественными трещинами. Ширину трещин измеряли при помощи портативного микроскопа. Образцы с добавлением бактерий и без них содержали в разных контейнерах с водой во избежание перекрестного загрязнения. Контрольные образцы из каждой смеси выдерживали в тех же условиях, что и предварительно нагруженные. Их испытывали на 56-е сутки. Чтобы проанализировать механические свойства ЕСС с добавлением бактерий, подвергшихся процессу самовосстановления, после 28 дней экспозиции в воде повторно провели испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках.

Для приблизительной оценки величины прогиба вследствие предварительного нагружения контрольный образец испытывали до окончательного разрушения и определения зависимости величины прогиба от напряжения изгиба. Выбрали значение прогиба 1 мм, поскольку оно приблизительно равно прогибу, соответствующему 50 % предела прочности.

2.4.2 Методы создания трещин в бетоне

Для создания трещин в образцах бетона или цементного раствора использовали несколько методов, из которых наиболее широко применяли метод, основанный на испытании на изгиб в трех точках с контролем ширины трещины [271], которая измерялась с помощью регулируемого дифференциального трансформатора с линейной характеристикой (LVDT), прикрепленного ко дну образца. Использовались и другие методы создания трещин в бетоне, описанные в научно-технической литературе. В работе [357] описан ме-

тод, по которому для создания множественных трещин к образцу прикладывали растягивающее усилие под управлением ЭВМ. Чтобы сделать это возможным, вдоль центральной горизонтальной оси формы помещали стержень из оцинкованной стали, который выступал с обеих сторон. Некоторые исследователи проводили испытание на определение прочности при раскалывании для создания трещин в бетонных цилиндрах, обернутых волокнистым наполненным полимером [271]. В другом методе образцы цементного раствора отливали с разрезом для имитации трещин средней ширины – 3,175 мм и глубиной 12,7; 19,05 и 25,4 мм. В работе [271] в свежеприготовленную бетонную массу вводили тонкую медную пластину толщиной 0,3 мм на глубину 10 или 20 мм, в результате чего после ее извлечения через 24 часа на верхней поверхности образовывалась узкая канавка.

2.4.3 Методы испытания и визуального отображения процесса самовосстановления

Для проверки качества самовосстанавливающихся бетонных образцов использовались многочисленные методы. Два наиболее распространенных из них – это испытание на водопроницаемость [271] и метод акустической эмиссионной дефектоскопии [291]. Для изучения эффективности механизма устранения трещин можно подвергнуть испытанию на водопроницаемость целые образцы и с наличием дефектов. Можно определить проникающую способность для изучения самовосстановления как единичной, так и множественных трещин по их способности пропускать воду. Этот метод позволяет через одинаковые интервалы времени измерить падение уровня воды в результате прохождения потока воды через насыщенный под вакуумом образец, а коэффициент проницаемости (k) можно определить по формуле

$$k = \frac{aL}{At_f} \left(\frac{h_0}{h_f} \right), \quad (2.1)$$

где a – площадь поперечного сечения водонапорной колонки; L – толщина

образца в направлении потока; A – площадь поперечного сечения, через который проходит поток; t_f – продолжительность испытания; h_0 и h_f – исходное и конечное значение гидравлического напора.

Акустическая эмиссия (АЭ) представляет собой микросейсмическую (упругую) волну, которую генерируют дислокации, микротрещины и другие необратимые изменения в напряженном материале. Передаваемые волны регистрируются датчиками на поверхности образца. Метод акустической эмиссии основан на измерении скорости ультразвукового импульса, однако с его площадью трудно определить степень тщательности уплотнения трещин [291]. Для изучения процесса самовосстановления дополнительно использовались другие методы, такие как измерение резонансной частоты или динамического модуля и метод импульсного эха [291]. Эти методы будут полезны для определения как скорости, так и степени самовосстановления в растресканном образце бетона. В последнее время для оценки процесса самовосстановления выполняли измерения одностороннего распространения волны напряжений [287, 291]. Преимущество этого метода заключается в относительно быстром измерении, однако большим его недостатком является невозможность четко различать ширину трещины размером более 100 мкм [291]. Впрочем, с помощью вышеупомянутых методов невозможно выявить точную природу процесса самовосстановления, поскольку трудно определить, действительно ли произошло восстановление механических свойств и/или свойств переноса. Таким образом, группу таких методов контроля над процессом самовосстановления, как измерение динамического модуля, испытание на одноосное растяжение, испытание на водопроницаемость, химический анализ состояния поверхности (XEDS) и экологическая сканирующая электронная микроскопия (ESEM), следует использовать с учетом общего представления о протекании самовосстановления в бетонных материалах [291]. Измерение динамического модуля является способом быстрой оценки наличия самовосстановления, а степень регенерации механических свойств

можно определить при испытании на одноосное растяжение [291]. Для изучения восстановления свойств переноса в результате проникновения можно провести испытание на водопроницаемость [271]. Химический состав и морфологию продуктов реакции самовосстановления можно исследовать с помощью рентгеновской дифракции и экологической сканирующей электронной микроскопии [271, 298].

2.4.4 Планирование и анализ экспериментов

В диссертационном исследовании использовали дисперсионный анализ и общие модели регрессии, наряду с полнофакторным статистическим планом эксперимента [207].

Использование ортогональных массивов можно проследить до греко-латинских квадратов Эйлера. Сэр Рональд Фишер, который ввел ANOVA, был основным лицом, способствовавшим внедрению статистически спланированных экспериментов в период 1918–1939 гг. С тех пор они играют все более важную роль в медицине и научно-исследовательской деятельности. Сбалансированный матричный эксперимент содержит набор его условий, в котором изменяются настройки нескольких параметров продукта или процесса. Цель этих экспериментов – изучить влияние происходящих изменений на изучаемую систему. Полученные после проведения матричного эксперимента данные могут быть проанализированы с целью разделить и количественно определить размер и направление эффектов, которые каждый параметр продукта или процесса оказывал на систему [233].

Правильный подход для учета нескольких параметров – проведение факторного эксперимента, который более эффективен, чем эксперимент с изменением одного параметра за один раз. Во избежание ошибочных выводов факторный план эксперимента необходим при наличии взаимодействий. Факторные эксперименты позволяют также оценивать степень влияния параметра на другие параметры на нескольких уровнях, что приводит к заключе-

ниям, которые справедливы для ряда условий эксперимента. При полном факторном планировании в каждом завершенном испытании или при повторном проведении эксперимента исследуются все возможные комбинации уровней параметров. Хорошие результаты обычно дает рассмотрение всех основных параметров и их взаимного влияния. Однако с увеличением количества анализируемых параметров быстро возрастает число требуемых испытаний, что делает невозможным использование полнофакторного планирования. Если предположить, что некоторые взаимодействия высокого порядка незначительны, то информацию об основных эффектах и взаимодействиях низкого порядка можно получить, выполнив лишь часть полного факторного эксперимента. Такой подход известен как план факторного эксперимента с дробными репликами. Он существенно экономит время и деньги, но требует строгой математической обработки как при планировании эксперимента, так и при анализе его результатов [359].

Дисперсионный анализ представляет собой метод обработки статистических данных, наиболее часто применяемый к результатам эксперимента для определения процентного вклада каждого параметра и их взаимного влияния. Изучение таблицы дисперсионного анализа для конкретного случая помогает определить, какие параметры необходимо контролировать, а какие нет [359]. В методе ANOVA используются суммы квадратов, которые являются абстрактными математическими понятиями, используемыми для разделения общей дисперсии изменения на дисперсии, обусловленные параметрами обработки и погрешностями измерения. Поправочный коэффициент (CF) для среднего, суммарного и главного факторов, сумма квадратов для взаимодействия и сумма квадратов ошибки вычисляются согласно следующим уравнениям:

$$CF = \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n}, \quad (2.2)$$

$$ss_r = \sum_{i=1}^n y_i^2 - CF, \quad (2.3)$$

$$SS_A = \frac{\sum_{i=1}^{na} A_i^2}{n} - CF, \quad (2.4)$$

$$SS_B = \frac{\sum_{i=1}^b B_i^2}{br} - CF, \quad (2.5)$$

$$SS_{AB} = \frac{\sum_{j=1}^b \sum_{i=1}^a AB_{ij}^2}{br} - SS_A - SS_B - CF, \quad (2.6)$$

$$SS_e = SS_r - SS_A - SS_B - SS_{AB}, \quad (2.7)$$

где y_i – отдельное измерение; a – количество уровней параметра A ; b – количество уровней параметра B ; r – количество измерений для каждой пары уровней параметра A и B ; $n = abr$ – общее количество измерений; A_i – общее количество всех измерений параметра A на уровне i ($i = 1, 2, \dots, a$); B_j – общее количество всех измерений параметра B на уровне j ($j = 1, 2, \dots, b$); AB_{ij} – общее количество всех измерений на i -м уровне параметра A и на j -м уровне параметра B ($i = 1, 2, \dots, a$; $j = 1, 2, \dots, b$).

Средние квадраты (MS) для каждого параметра получают путем деления суммы квадратов на их соответствующие степени свободы (df).

$$MS_A = \frac{SS_A}{df_a}. \quad (2.8)$$

Соотношения F рассчитываются путем деления средних квадратов на среднеквадратическую ошибку.

$$F_A = \frac{MS_A}{dMS_d}. \quad (2.9)$$

Связь между результирующей переменной и параметрами описывается математической моделью, которая называется регрессионной моделью. Она определяющий способ построения статистической экстраполяционной функции установившегося отклика и устанавливающей предел ошибки предсказания [318]. При помощи этой модели с использованием метода наименьших квадратов находят уровни расчетных параметров, которые соответствуют

лучшим значениям установившегося отклика. Общую регрессивную модель можно представить в виде

$$y = f(x, x_2) + \varepsilon, \quad (2.10)$$

где ε – значение шума или погрешности, наблюдаемые в отклике y .

Если ожидаемый отклик обозначить как $E(y) = f(x, x_2) = \eta$, то поверхность, представленная формулой

$$byE(y) = f(x, x_2) = \eta, \eta = f(x, x_2) \quad (2.11)$$

называется поверхностью отклика [326].

2.4.5 Численное моделирование механизма самовосстановления

Исследование проводится в рамках изучения способности бактерий выступить в качестве катализатора процесса самовосстановления в бетоне. В настоящее время известно несколько публикаций, посвященных математическому моделированию процессов самовосстановления. В [368] рассмотрены две математические модели бактериального самовосстановления трещины. Первая связана с аналитической формулировкой задачи вычисления вероятности попадания в трещину инкапсулированной частицы. В этом контексте предполагалось предсказать вероятность запуска процесса самовосстановления. Во второй модели рассматривалась проблема движущейся границы. Для решения уравнений диффузии использовали метод конечных элементов Галеркина (Galerkin). Выведенные авторами функции позволяют оценить комбинацию параметров, а именно длину трещин, размер капсулы и среднее расстояние между капсулами, чтобы проанализировать эффективность применения материала для самовосстановления. При помощи метода конечных элементов в работе [285] смоделирован самовосстанавливающийся композиционный материал с металлической матрицей, усиленной проволокой из сплава с памятью формы (SMA). В программном пакете ABAQUS одномерная модель описания поведения SMA реализуется в виде определяемого пользова-

телем элемента конструкции. В этом методе трещина типа I могла распространяться через хрупкий образец при нагрузке. В процессе нагружения проволока испытывала мартенситное фазовое превращение и происходило заполнение трещины. Для ее залечивания требовался нагрев, который способствовал обратному фазовому превращению материала проволоки и контакту поверхностей трещины. Полученные результаты дали некоторое представление о строении самовосстанавливающихся композитов, в состав которых входят сплавы с памятью формы. В работе [366] методом конечных элементов с помощью программного обеспечения ANSYS выполнен расчет расширения трещин в композитных материалах с включенными микрокапсулами. В этом методе в случае прохождения трещины через микрокапсулу напряжение концентрировалось на конце трещины и микрокапсула разрывалась. Затем капсулированная жидкость вытекала и благодаря капиллярам и реакции каталитической полимеризации в композите заполняла трещину. В результате происходило ее залечивание.

2.5 Выводы по главе 2

1. Приведены цель и задачи исследования.
2. Для получения объектов исследования рассматривались строительные материалы, используемые в Ираке: цемент компании «St. Marys cement», зола-унос компании «Лафарж», добавок препарата ADVA®CAST 575 компании «Grace Construction Products», мелкого заполнителя – кварцевые пески для растворных и бетонных смесей.
3. В качестве биовосстанавливающего («бактериального») композита использовали 3 вида бактерий – *Bacillus subtilis*, *Sporosarcina pasteurii*, *Sporosarcina ureae* и другие.
4. Для исследования добавочных компонентов, растворов и бетонов использованы современные физико-механические, физико-химические, химико-биологические и математические методы.

3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ БЕТОНОВ

3.1 Характеристика и условия самовосстановления

Самозатягивание трещин – естественный процесс их устранения, который может возникать в бетоне при наличии влаги и отсутствии растягивающего напряжения. Благодаря самозатягиванию происходит постепенное уменьшение проникновения через трещины воды, а в предельных случаях – полная герметизация трещин [281]. Основными причинами самозатягивания трещин были набухание и гидратация цементной пасты, осаждение кристаллов карбоната кальция, блокирование пути потока содержащимися в воде загрязнениями и частицами бетона, отколовшимися от поверхности трещин вследствие трещинообразования [269, 292, 253]. Однако наиболее важным фактором, влияющим на самовосстановление, является осаждение карбоната кальция [281]. Во многих предыдущих исследованиях [281, 269] выдвинуто предположение, что ширина трещины является критическим фактором для осуществления процесса самовосстановления в бетоне. Она должна быть меньше 200 мкм, предпочтительно меньше 50 мкм [288].

В недавних публикациях вынесена на рассмотрение более усовершенствованная технология производства биологического бетона с использованием специально подобранных бактерий рода *Bacillus* и сочетанием питательных веществ для создания в бетоне восстанавливающего средства [271, 299, 362, 368]. С помощью такого самовосстанавливающегося посредством бактерий бетона можно уплотнить трещины шириной более 100 мкм [364]. Поэтому эта область исследований представляется многообещающей альтернативой экологически опасным способам ремонта с применением цемента. При таком подходе бактерии в щелочной среде превращают CO_2 в карбонаты ионы, которые затем взаимодействуют с ионами Са из бетонной матрицы. Это приводит к образованию кристаллов карбоната кальция. Кроме того, CO_2 непосредственно вступает в реакцию с гидроксидом кальция матрицы, что

обуславливает образование осадка кальцита [299, 362]. Появление кристаллов карбоната кальция большого размера при участии бактерий, инкорпорированных в самовосстанавливающийся бетон, обеспечивает превосходную способность к самовосстановлению по сравнению с традиционными или новыми, но экологически небезопасными самовосстанавливающимися цементными материалами [298].

Самовосстанавливающиеся материалы – это особый тип материалов, регенерирующих свои прочностные свойства после незначительного разрушения, произошедшего в течение срока его службы. Технология самовосстановления особенно полезна в случае композитных материалов, поскольку последние обладают низкой способностью к обнаружению повреждений и восприимчивы к внезапному и хрупкому разрушению [369]. Современные искусственные материалы обладают отличными механическими качествами, однако им недостает способности к самовосстановлению. Поэтому в случае повреждения возникает вероятность потери механической прочности, а со временем и постепенной потери функциональной долговечности при отсутствии вмешательства человека [287].

Образование повреждений рассматривается как внутреннее разделение материала на два фрагмента, разделенных трещиной [369]. До недавних пор при разработке всех конструкционных материалов использовали концепцию «защиты от повреждений», а не концепцию «управления повреждениями» [369]. Это означает оптимизацию прочностных свойств и жесткости конструкций из этих материалов для предотвращения или задержки появления повреждений [369]. Однако предотвратить повреждения в процессе эксплуатации практически невозможно. С другой стороны, в живых организмах процесс управления повреждениями осуществляется автономно и не требует вмешательства человека. То есть при помощи замкнутых систем циркуляции повреждение воспринимается на биохимическом уровне и на поврежденный участок подаются соответствующие вещества. Эта специфическая

биологическая функция реально вдохновляет исследователей, стимулируя их разрабатывать искусственные самовосстанавливающиеся материалы с практически одинаковыми свойствами.

Для реализации механизма самовосстановления чувствительные материалы должны не только обнаружить повреждение, но и инициировать процесс регенерации. Обязательным условием для его запуска является наличие внутри системы жидкой компоненты [369]. Однако современные материалы и композиты для технических приложений являются твердыми веществами. Поэтому для обеспечения реализации механизма самовосстановления необходимо введение в эти материалы жидких компонентов с условием сохранения механических свойств системы [369]. Существует множество способов введения жидкой составляющей в конструктивную систему сооружения. Один из практически осуществимых вариантов заключается в создании искусственной системы циркуляции [321, 369]. Недавно специалисты разработали несколько конструкций каналов микронных размеров для распространения необходимых для заживления трещин жидких веществ по всему материалу. При растрескивании эта жидкость может поступать в поврежденную область и цементировать трещину. Другим вариантом введения жидкого компонента является использование того же внешнего фактора, который обусловил повреждение [287, 321, 369].

Процесс самовосстановления различных искусственных материалов, таких как металлы, керамика, полимеры, композиционные материалы и пр., основан на одном общем принципе и основополагающих идеях, даже если внутренние свойства этих материалов различны. На рисунке 3.1 показан основной принцип, на котором основывается способность различных классов материалов самовосстанавливаться. Пошаговая процедура выглядит следующим образом [291].

– Как показано на рисунках 3.1 *a–b*, сначала под воздействием механической нагрузки в материале образуется трещина.

– В соответствии с общим принципом при возникновении повреждения или под воздействием внешних стимулов формируется «подвижная фаза» (рисунок 3.1 *с*).

– Далее происходит перенос вещества к поврежденному участку, и повреждение может быть устранено в результате местной реакции восстановления, как показано на рисунке 3.1 *д*. Это достигается сращиванием поверхностей трещины благодаря физическому взаимодействию или возникновению химических связей.

– После устранения трещины и полного восстановления механических свойств материала ранее подвижная компонента снова иммобилизуется, что показано на рисунке 3.1 *е*.

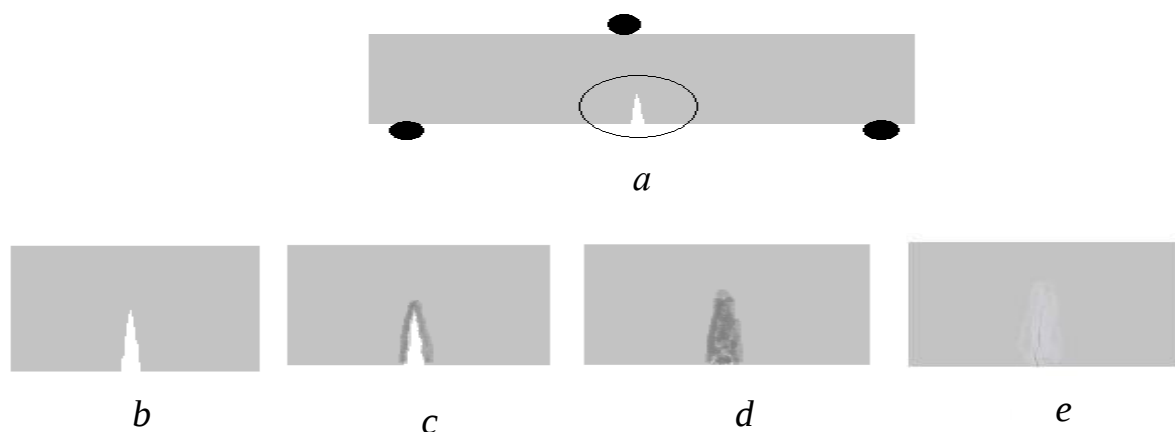


Рисунок 3.1 – Общие принципы самовосстановления материалов: *a* – механическая нагрузка, вызывающая образование трещины; *b* – вид трещины; *с* – появление «подвижной фазы»; *d* – затягивание трещины «подвижной фазой»; *e* – иммобилизация после устранения трещины [291]

Хотя эта общая схема идентична для всех материалов, из-за различия их внутренних свойств некоторые характеристики, такие как эффективная температура и размер устраняемого повреждения, варьируются в зависимости от типа материала. Кроме того, размер устраняемого повреждения зависит от количества подводимых веществ [291].

Из анализа литературных данных следует, что для реализации самовосстановления необходимы пять общих условий.

1. Наличие воды. Все проведенные исследования показали, что присутствие воды имеет большое значение для облегчения заживления трещин [311].

2. Наличие химических соединений. Достаточные концентрации некоторых необходимых химических веществ, преимущественно карбонат- и бикарбонат-ионов и растворенных свободных ионов кальция, которые играют важную роль в реализации механизмов заживления [369].

3. Ширина трещины. Контролируемая ширина трещины – еще одно особо важное условие, которое фактически связано с эффективностью самовосстановления цементных материалов. Ширина трещины не должна превышать 150 мкм, предпочтительно менее 50 мкм [367]. Для заполнения трещины меньшей ширины требуется меньшее количество восстанавливающих веществ, которые будут легче нарастать на обеих ее поверхностях.

4. Давление воды. Если вода быстро протекает через трещину, самовосстановления не произойдет. Поэтому давление воды не должно быть слишком высоким, и для трещины определенной ширины это условие зависит от соотношения напора воды и толщины элемента [345].

5. Стабильно распространяющаяся трещина. Чтобы гарантировать, что трещина не появится снова, она должна находиться в стабильном состоянии.

Осаждение выработанного микроорганизмами кальцита является формой автономного внутреннего механизма самовосстановления, который в последнее время все больше привлекает внимание исследователей. Ряд бактерий, которые можно обнаружить в почве, песке и природных минералах, обладает способностью выделять карбонат кальция как в естественных, так и в лабораторных условиях [341]. В природе 3 группы организмов могут вырабатывать кальцит: (1) фотосинтезирующие бактерии, например цианобактерии и водоросли, способные поглощать CO_2 ; (2) сульфатредуцирующие бактерии, осуществляющие диссимиляционное восстановление сульфатов; (3) организмы, которые участвуют в одном из циклов превращения азота и его

соединений в живых организмах, а именно в аммонификации аминокислот, либо восстановлении нитратов, либо гидролизе мочевины [262, 292]. Гидролиз мочевины с помощью фермента уреазы является самым простым из всех механизмов осаждения выработанного микроорганизмами кальцита (MICP) [307].

Сообщалось, что система закупоривания трещин, в основе которой лежит продуцирование микроорганизмами минеральных веществ, зависит от осаждения карбонат-ионов [283, 369]. Наиболее подходящим способом их получения является гидролиз мочевины, поскольку он сопровождается подщелачиванием окружающей среды. Поэтому такие бактерии должны быть в состоянии действовать как катализатор реакции гидролиза мочевины. Обычно это уреазоположительные бактерии. Способность расщеплять мочевину широко распространена среди бактерий, обитающих в почвах и подземных системах [319].

Большая часть уреазоположительных бактерий принадлежит к родам *Bacillus*, *Sporosarcina*, *Clostridium* и *Desulfotomaculum* [367]. В свежеприготовленном бетоне создается сильнощелочная среда с характерными значениями pH от 11 до 13. Поэтому добавляемые в бетон бактерии должны выдерживать механические нагрузки, возникающие в процессе перемешивания, а также в течение длительного срока выживать в условиях высокой щелочности. Непосредственное введение бактериальных клеток в состав композита невозможно по двум причинам. Первая заключается в понижении жизнедеятельности бактерий в высокощелочной среде бетона ($\text{pH} > 12$). Вторая связана с возможностью разрушения бактериальных клеток в процессе гидратации [297]. Ранее сообщалось, что из-за уменьшения диаметра пор цементной матрицы в процессе гидратации бактерии погибают [297].

Установлено, что в высокощелочной среде способны выживать штаммы бактерий рода *Bacillus*, которые обычно образуют споры в виде приспособленных к определенным условиям клеток, выдерживающих высокие

напряжения, спровоцированные механическими и химическими факторами [342]. Кроме того, эти споры проявляют низкую активность метаболического обмена и имеют чрезвычайно длительный жизненный цикл. Известны виды, споры которых жизнеспособны до 200 лет [167]. Бактерии в составе бетона должны быть толерантными к кислороду, который, проникая в матрицу, создает аэробную среду.

Таким образом, большинство представляющих интерес бактериальных агентов, предположительно должны быть аэробными спорообразующими бактериями рода *Bacillus* [297] или, например *Sporosarcina*, перекалфицированный из рода *Bacillus* в самостоятельный род. Из ранее опубликованных литературных данных следует, что в цементных материалах и бетоне чаще всего использовали утилизирующие мочевины бактерии видов *Sporosarcina pasteurii* [241, 254, 339] и *Bacillus sphaericus* [271, 362]. Также в определенной степени изучены виды *Shewanella* [286], *Bacillus lentus* [274], *Bacillus halodurans*, *Bacillus pseudofirmus*, *Bacillus cohnii* [297, 299], *Arthrobacter crystallopoietes*, *Lysinibacillus fusiformis* [329], *Bacillus* sp. CT-5 [241], *Bacillus alkalinitrilicus* [364]. Опубликованы сообщения и о том, что в процессе осаждения кальцита участвуют различные подвиды *Bacillus subtilis* [241]. В то же время было замечено, что некоторые бактериальные микроорганизмы, а именно *Escherichia coli*, не оказывают никакого влияния на способность бетона к самовосстановлению. Исходя из этого можно сделать вывод, что выбор микроорганизмов играет первостепенную роль в повышении прочности бетона на сжатие [300].

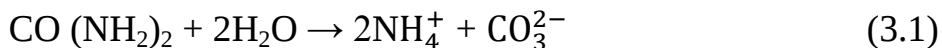
3.2 Биологические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий

3.2.1 Биологические процессы, протекающие при осаждении выработанного микроорганизмами кальцита

Различные виды бактерий, наряду с абиотическими факторами, такими

как минерализация, величина pH окружающего пространства, температура, наличие питательных веществ и состав среды обитания, играют значительную роль в процессе осаждения карбоната кальция в широком диапазоне различных сред [306]. Существуют четыре ключевых фактора, которые определяют процесс MICP: 1) концентрация кальция; 2) концентрация растворенного неорганического углерода; 3) значение pH; 4) наличие центров зародышеобразования [292].

Фермент уреазы, который продуцируют бактерии, разлагает мочевину на ионы аммония и карбонат-ионы. Ниже приведено уравнение химической реакции [325]:



Высвобождаемые в процессе гидролиза мочевины ионы аммония (NH_4^+) повышают локальное значение pH и инициируют осаждение карбоната кальция. Высокое значение pH в локализованной области увеличивает тенденцию превращения бактерий в центры зародышеобразования кристалла кальцита. Осаждение последнего происходит в результате соединения ионов карбоната (CO_3^{2-}), образовавшихся при гидролизе мочевины, и иона кальция (Ca^{2+}) из добавленного в бетон соединения кальция [349].

Поскольку питательная среда является основным источником энергии для бактерий, очень важно обеспечить те из них, которые вырабатывают кальцит, необходимыми питательными веществами в достаточном количестве. Они поставляются бактериям на стадии их выращивания, или на стадии бетонирования, или на стадии восстановления конструкции в зависимости от конкретного применения. Обычные нутриенты для бактерий включают CO_2 , N, P, K, Mg, Ca и Fe [318]. В исследовании [341] наблюдали снижение эффективности осаждения карбоната кальция в виде образования тонкой пленки мелких кристаллов, наряду с очень быстрым осаждением бактериального карбоната кальция в виде отдельно растущих кристаллов. Также отмечено,

что ромбоэдрические кристаллы кальцита проявили очень хороший укрепляющий эффект по сравнению с небольшими его кристаллами. Многочисленны исследования процесса образования осадка кальцита с использованием различных источников кальция, а именно хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), лактата кальция, глутамата кальция, ацетата кальция ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [254, 299, 338, 358]. Сообщалось, что хорошим выбором является лактат кальция, поскольку он начинает растворяться уже в процессе смешивания и не влияет на время схватывания бетона [297]. В то же время хлорид кальция не является оптимальным источником этого микроэлемента из-за присутствия хлорид-ионов, которые могут разрушать арматуру бетона [321]. Впрочем, необходимы дальнейшие исследования для выявления влияния различных типов питательных веществ, которые используются для выращивания кальцинирующих микроорганизмов и продуктов жизнедеятельности бактерий, а также их влияния на выживание, рост последних, образование биопленки и формирование кристаллов.

3.2.2 Бактерии для самовосстанавливающихся бетонов

Классификацию бактерий обычно проводят по трем признакам: по форме, окраске по Граму и по потребности в кислороде, которые показаны на рис. 3.2. Подвиды каждой категории представлены на рис. 3.3, 3.4 и 3.5.

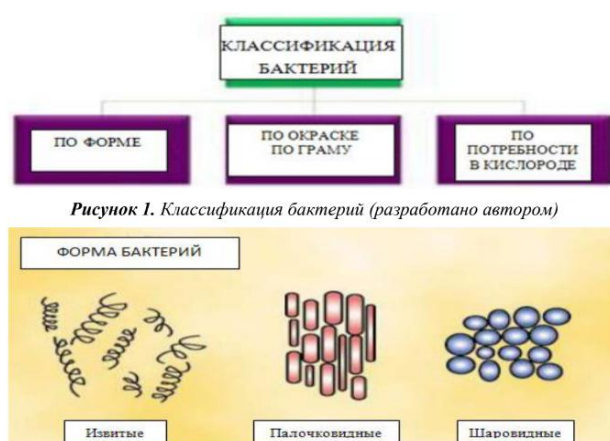


Рисунок 1. Классификация бактерий (разработано автором)

Рисунок 3.2 – Классификация бактерий по форме (авторская разработка)

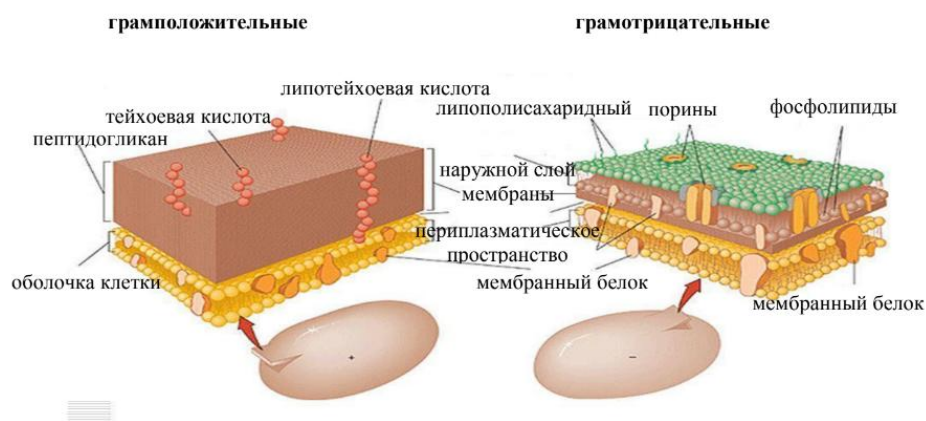


Рисунок 3.3 – Классификация бактерий по окраске по Граму [275]



Рисунок 3.4 – Классификация бактерий по потребности в кислороде

Существуют различные виды бактерий, используемые в области строительства [275, 335]. На рисунке 3.5 приведены данные из обзора литературы.

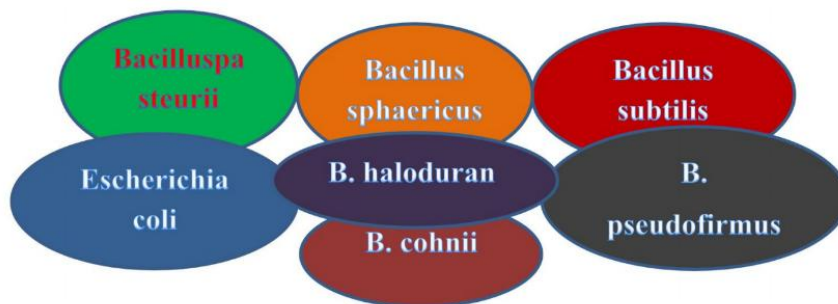


Рисунок 3.5 – Различные типы бактерий, которые используются в производстве бетона (разработано автором)

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены другие области практического применения бактерий.

Таблица 3.1 – Обзор различных строительных материалов с использованием МІСР*

Приложение	Микроорга- низм	Метаболизм	Питательное веще- ство	Ссылки
Биологический строительный раствор	Bacillus Cereus	Окислитель- ное дезами- нирование аминокислот	Среда для роста (пептон, экстракт, дрожжей, KNO ₃ , NaCl+CaCl ₂ ·2H ₂ O , Актикал, Натамицин)	W. De Muynck et al. [270]
Ликвидация трещин в бетоне	Bacillus Subtilis	Гидролиз мочевины	Питательный бульон, мочевина, CaCl ₂ ·2H ₂ O, NH ₄ Cl, NaHCO ₃	S.K. Ramachandran et al [338]
Ликвидация трещин в бетоне	Bacillus sphaericus	Гидролиз мочевины	Экстракт дрожжей, мочевина, CaCl ₂ ·2H ₂ O	W. De Muynck et al. [250]
Биобетон	Bacillus Subtilis	Гидролиз мочевины	Питательный бульон, мочевина, CaCl ₂ ·2H ₂ O, NH ₄ Cl, NaHCO ₃	W. De Muynck et al. [271]
Биобетон	Bacillus Subtilis	Окислитель- ное дезами- нирование аминокислот	Пептон 5 г/л, NaCl 5 г/л, Экстракт дрожжей 3 г/л	M. Seshagiri Rao M., 2012 [239]

*Авторская разработка

Таблица 3.2 – Микроорганизмы, которые используют для осаждения карбоната кальция в бетоне*

<i>Тип микроорганизма</i>	<i>Система</i>	<i>Тип кристаллов</i>	<i>Ссылки</i>
Фотосинтезирующий организм: Gl.24	Меромиктическое озеро	Кальцит (CaCO ₃)	C.Y. Tai, F.b. Chen [332]
Фотосинтезирующий организм: Chlorella	Люцерновое озеро	Кальцит (CaCO ₃)	S. Sanchez-Moral, J. Canaveras [255]
Сульфатредуцирующие бактерии: Изолят SRB, LVform 6	Аноксигенный гиперсоленый лиман	Доломит (Ca(Mg)CO ₃)	M. T. Gonzalez- Murioz [267]
Азотный цикл Bacillus subtilis	Разложение мочеви- ны в синтетической среде	Кальцит (CaCO ₃)	S. Castanier et al. [251]
Азотный цикл Bacillus cereus	Аммонификация и восстановление нитратов	Кальцит (CaCO ₃)	S. Castanier et al. [260]
Азотный цикл Bacillus subtilis JC3	Аммонификация (разложение аминокислот)	Кальцит (CaCO ₃)	M. Seshagiri Rao [239]

*Авторская разработка

3.2.3 Материалы-носители

Помещенные в бетонную смесь бактериальные споры могут быть дополнительно защищены путем их иммобилизации в носителях. В качестве переносчиков при иммобилизации ферментов и целых клеток широко использовались полиуретаны (ПУ) и силикагель благодаря их механической прочности и биохимической инертности [362, 360]. Иммобилизованные в силикагеле бактерии обладают более высокой активностью по сравнению с бактериями, иммобилизованными в ПУ. Однако в последнем случае наблюдалась более высокая регенерация прочностных свойств и более низкая степень водопроницаемости [362]. Хотя в ПУ-матрицах сохраняется высокая метаболическая активность клеток, неясно, остается ли неизменной скорость их роста [303, 328]. В исследовании [297] в качестве носителя бактерий и питательных веществ использовали керамзит с размером зерна приблизительно 2–4 мм. При этом отмечалось, что керамзит занимает слишком большой объем матрицы и в свою очередь отрицательно влияет на прочность бетона. В качестве подходящего материала-носителя для аэробных и анаэробных бактерий в биоскреббере [365], при очистке сточных вод [304] и в сильнощелочной среде бетона [358] успешно использовали диатомитовую землю (DE), которая состоит из высокопористых, легких, химически стабильных и инертных диатомовых остовов с размерами от 10 до 200 мкм. Пористые ячейки гранул DE могут служить вместилищем кислорода, воды и питательных веществ для сохранения жизнеспособности инкорпорированных в гранулы бактериальных колоний и обеспечить местообитание микробам. В ранее опубликованных результатах исследований показано успешное использование пемзы в качестве носителя в процессах удаления токсичных соединений из промышленных сточных вод [273, 305]. Пемзу можно рассматривать в качестве потенциального материала для иммобилизации микроорганизмов, учитывая ее достаточно высокую и стабильную денитрификационную активность в динамике, хорошие механические свойства,

низкую себестоимость и невысокие энергозатраты при ее производстве. Клиноптилолит (минерал из группы цеолитов) также является перспективным материалом для иммобилизации микроорганизмов вследствие своей шероховатости, большой удельной поверхности и высокой пористости. Цеолит широко использовался в качестве материала для иммобилизации бактерий в процессах очистки сточных вод благодаря своему широкому распространению в природе, доступности и возможности технической реализации, рентабельности, большой удельной поверхности, жесткости структуры, функциональности поверхности, термической, механической и радиационной стабильности [276].

Существует много факторов, ответственных за прочность сцепления клеток с инертными поверхностями. Из них размер пор материала-носителя был описан как наиболее важный фактор, оказывающий большее влияние, чем макроскопическая шероховатость поверхности и общая ее площадь [244, 294]. Оптимальный диаметр пор соответствует диапазону от одного до пяти диаметров микроорганизма, поэтому материалы с размерами пор в диапазоне 1-10 мкм оптимально подходят для иммобилизации бактериальных клеток [295].

3.3 Химические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий

В настоящее время конструирование структуры бетона с требуемым уровнем сопротивления разрушению осуществляется с учетом использования известных закономерностей физико-химии, механики деградирования материала [106, 163, 223, 249, 253, 256, 260, 292, 333]. Повышение трещиностойкости возможно за счет перехода к производству бетонов с псевдопластическим типом разрушения [249, 267].

В настоящее время предложены биологические методы повышения надежности бетонных и железобетонных конструкций. Было высказано

предположение, что иммобилизованные в бетонную матрицу бактериальные споры, находящиеся в состоянии покоя, но жизнеспособные, становятся метаболически активными, как только через вновь образованные трещины проникнет влага. Затем эти трещины затянутся вследствие образования кальцита – продукта метаболизма микроорганизмов.

Согласно [292] различные виды бактерий, а также абиотические факторы (минерализация и состав среды) различным образом участвуют в осаждении карбоната кальция в широком диапазоне сред. Его осаждение является химическим процессом, который регулируют главным образом четыре основных фактора:

- 1) концентрация кальция;
- 2) концентрация растворенного неорганического углерода (DIC);
- 3) величина pH;
- 4) наличие центров кристаллизации [292].

Для осаждения CaCO_3 необходимо достаточное количество ионов кальция и карбонат-ионов, чтобы ионный коэффициент активности продукта реакции (IAP) превышал константу растворимости (K_{SO}) (формулы (3.3) и (3.4)). Состояние насыщения (Ω) системы можно определить, сравнивая значения IAP и K_{SO} . Если $\Omega > 1$, то система перенасыщена и вполне вероятно образование осадка:

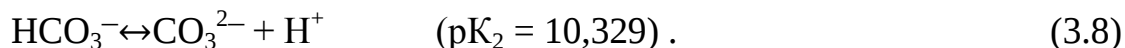
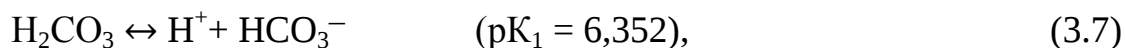
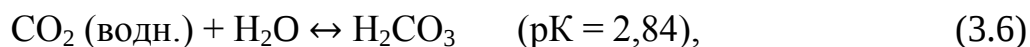
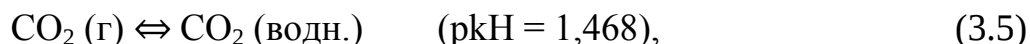


$$\Omega = a(\text{Ca}^{+2}) (\text{CO}_3^{2-}) / K_{\text{SO}}, \quad (3.4)$$

У кальцита при 25 °C $K_{\text{SO}} = 4,8 \times 10^{-9}$.

Концентрация ионов карбоната связана с концентрацией DIC и величиной pH в данной водной системе. Кроме того, концентрация DIC зависит от нескольких параметров окружающей среды, а именно от температуры и парциального давления диоксида углерода (для систем, открытых для воздействия атмосферных влияний). Равновесные реакции и константы, регулирующие

ющие процесс растворения CO_2 в водной среде (25 °C и 1 атм), приведены в уравнениях (3.5)– (3.8):



При $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ микроорганизмы могут влиять на процесс осаждения, изменяя практически любой из описанных выше параметров осаждения либо по отдельности, либо в различных комбинациях друг с другом [292]. При осаждении карбоната кальция, по-видимому, протекают различные реакции.

Первая схема включает цикл серы, в частности восстановление сульфатов, который осуществляется согласно описанию в «Современных проблемах биоминерализации под действием сульфатредуцирующих бактерий в анаэробных условиях».

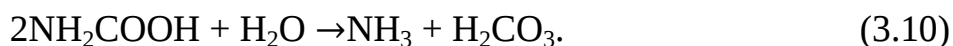
Вторая схема включает азотный цикл, а именно:

- 1) окислительное дезаминирование аминокислот в аэробнозе;
- 2) восстановление нитратов в условиях анаэробноза или микроаэрофилии;
- 3) разложение мочевины или мочевой кислоты в условиях аэробноза (уреалитическими бактериями).

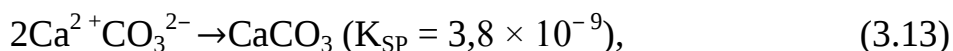
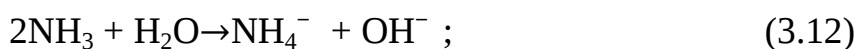
Другой микробный процесс, который ведет к увеличению как pH, так и концентрации растворенного неорганического углерода, представляет собой утилизацию органических кислот. Этот процесс широко используется в экспериментах по осаждению карбоната микроорганизмами. Описанные выше механизмы осаждения обычно встречаются в природе и объясняют осаждение карбоната под действием микроорганизмов (МСР), подтверждая пра-

тельность заявления Е. Voquet [334], что в подходящих условиях большинство бактерий способны индуцировать осадки карбоната.

Благодаря простоте наиболее часто изучаемой системой МПСР является гидролиз мочевины с помощью фермента уреазы в богатой кальцием среде. Уреаза катализирует гидролиз мочевины до CO_2 и аммиака, что приводит к увеличению pH и концентрации карбоната в бактериальной среде. В процессе микробной активности уреазы 1 моль мочевины гидролизуют внутриклеточно до 1 моль аммиака и 1 моль карбоната, который самопроизвольно гидролизует с образованием дополнительно 1 моль аммиака и углекислоты следующим образом (с бактериями):



В воде эти продукты приходят в равновесие, образуя бикарбонат, 1 моль аммония и гидроксид-ионы, которые обуславливают повышение pH:



где K_{SP} – это растворимость продуктов реакции. F.Hammes и W.Verstraete [292] исследовали серию явлений, происходящих во время уреалитического накопления солей кальция, подчеркивая важность в этом процессе величины pH и метаболизма кальция.

На рисунке 3.5 показано упрощенное представление о процессах, происходящих при осаждении индуцированного микробами карбоната.

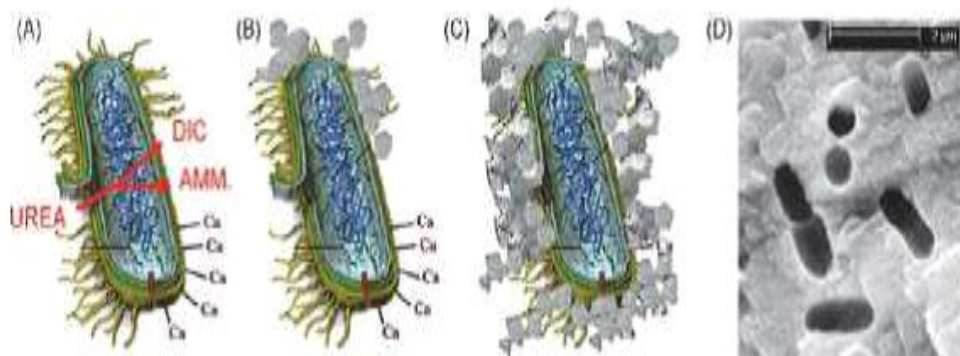


Рисунок 3.5 – Осаждение кальцита бактериальной клеткой

В растворе ионы кальция притягиваются к клеточным стенкам бактерий благодаря их отрицательному заряду. При добавлении к бактериям мочевины в микросреде бактерий (А) вырабатываются растворенные неорганические углерод (DIC) и аммоний (АММ). В присутствии ионов кальция это может привести к локальному пересыщению и, следовательно, гетерогенному осаждению карбоната кальция на клеточной стенке бактерий (В). Через некоторое время вся клетка инкапсулируется (С). Ограничение поступления питательных веществ приводит к ее гибели. На рисунке 3.2 (D) показаны отпечатки бактериальных клеток, участвовавших в образовании карбонатного осадка.

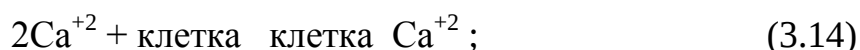
Основную роль бактерий приписали способности создавать щелочную среду в результате их различной физиологической активности.

Бактериальные поверхности играют важную роль в осаждении кальция. При нейтральном значении pH благодаря наличию нескольких отрицательно заряженных групп положительно заряженные ионы металлов могут прикрепляться к поверхности бактерий, способствуя гетерогенному процессу зародышеобразования [317]. Как правило, карбонатные осадки развиваются на внешней поверхности бактериальных клеток с последующим отслоением, поэтому бактерии могут быть встроены в растущие кристаллы карбоната [256, 260].



Рисунок 3.6 – Применение бактерий в строительстве.

Возможные биохимические реакции в среде мочевины – CaCl_2 , где происходит осаждение CaCO_3 на поверхности клетки, можно обобщить следующим образом:



Это упрощенное представление процессов, происходящих во время осаждения карбоната, индуцированного микробами. Однако фактическая роль бактериальных осадков остается предметом дискуссий. Некоторые авторы считают этот осадок нежелательным и случайным побочным продуктом обмена веществ [249], тогда как другие полагают, что это особый процесс, дающий экологические преимущества для осаждающих организмов.

3.4 Выводы по главе 3

1. Приведены теоретические предпосылки создания самовосстанавливающихся бетонов и устранения трещин с помощью бактерий. Образование повреждений представляется как внутреннее разделение материала на два фрагмента.

2. Рассмотрены биологические аспекты самовосстановления. Известно, что в живых организмах процесс управления повреждениями осуществляется

автономно и не требует вмешательства человека. То есть при посредстве замкнутых систем циркуляции повреждение воспринимается на биохимическом уровне и на поврежденный участок подаются соответствующие вещества. Приведены общие принципы самовосстановления материалов, на конечной стадии которого происходят затягивание трещины подвижной фазой и иммобилизация после ее устранения.

3. Приведены необходимые условия для заживления трещин: наличие воды и химических соединений (карбонат- и бикарбонат ионов и растворенных ионов кальция); ширина трещины должна быть менее 150 мкм. Наиболее подходящим способом получения карбонатных ионов является гидролиз мочевины с помощью бактерий родов *Bacillus*, *Sporosarcina*, *Clostridium* и *Desulfotomaculum*. Для осуществления работы бактерий необходимы питательные среды, в качестве одной из которых рекомендуется лактат кальция. Помещенные в бетонную смесь бактериальные споры могут быть дополнительно защищены путем их иммобилизации в носителях, в качестве которых рекомендуются пемза и цеолит.

4. Приведены химические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий. Показаны формулы химических реакций осаждения карбоната кальция.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Введение

В этой главе приведен анализ результатов различных экспериментов, проведенных на образцах из обычного цементного раствора, фиброармированного цементного раствора и модифицированных цементных композитов с целью количественной оценки процесса их самовосстановления. Первоначальная цель эксперимента заключалась в проверке способности выбранных бактерий хорошо расти в среде бетона, образовывать споры и выживать в условиях высоких температур и значений pH. Также было важно выяснить, обладают ли они достаточной уреазной активностью для выработки карбонат-ионов, которые необходимы для образования осадка карбоната кальция. Подробно обсуждаются результаты изучения этих обязательных условий. После определения оптимальной концентрации бактерий этими данными пользовались во всех последующих экспериментах по самовосстановлению бетона. Как качественный, так и количественный анализ процесса самовосстановления осуществляли с использованием различных методов тестирования. Для качественного анализа проведены исследования методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и рентгеноструктурного анализа (XRD). Для детального количественного анализа проводили испытания прочности на сжатие, определение сорбционной способности, экспресс-определение химической проницаемости, измерение скорости ультразвуковых импульсов и испытания на изгиб. Представлены подробный анализ и обсуждение всех полученных данных для оценки процесса самовосстановления.

4.2 Культивирование бактерий и тестирование их выживаемости (первый этап)

4.2.1 Анализ роста бактерий и спорообразующей способности

Три различных вида бактерий, а именно *Sporosarcina ureae* (DSM

2281), *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) и *Spizizenii* (DSM 15029), выращивали на жидкой и твердой питательных средах согласно инструкции DSMZ, приведенной в посвященном культивированию бактерий разделе. Все три устойчивых к щелочам спорообразующих вида хорошо росли на рекомендованной питательной среде.

Добавление в среду для выращивания бактерий марганца в значительной степени стимулировало образование бактериальных спор. Анализ роста культур методом оптической спектроскопии показал, что споры производились в вегетативных клетках (эндоспорах). На рисунке 4.1, представлены результаты обследования методом оптической микроскопии бактерий *Sporosarcina ureae* (DSM 2281), *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) и *Spizizenii* (DSM 15029), показывающие вегетативные клетки с внутриклеточными спорами.

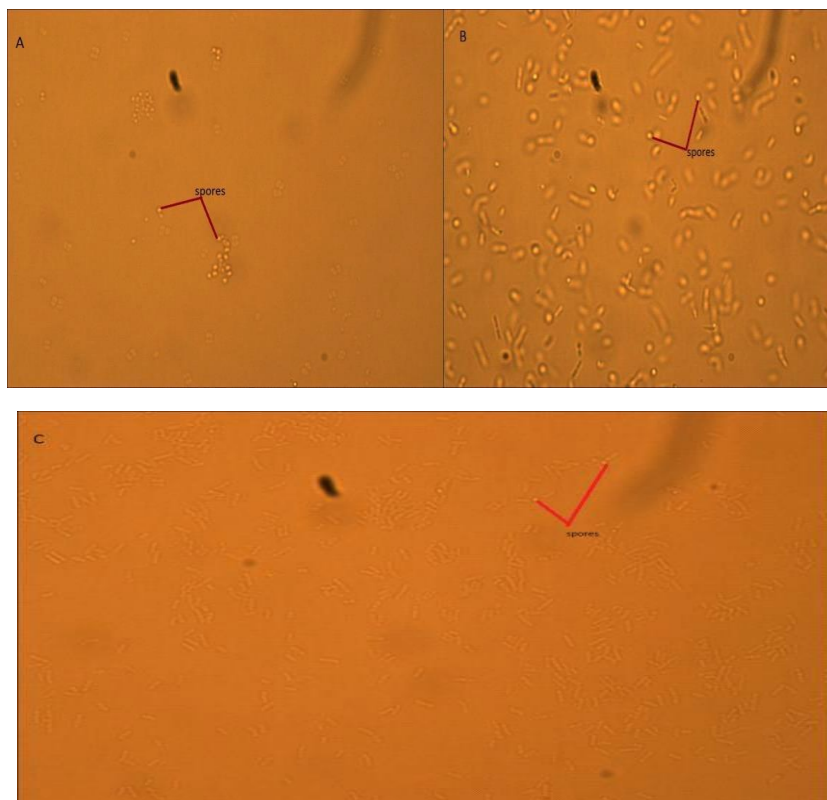


Рисунок 4.1 – Результаты исследования методом оптической микроскопии (63-кратное увеличение): вегетативные клетки с внутриклеточными спорами культур *Sporosarcina ureae* (A), *Sporosarcina pasteurii* (B) и *Spizizenii* (C)

4.2.2 Определение количества спор, устойчивых к воздействию высоких температур и pH

Подсчет жизнеспособных микроорганизмов проводили путем посева клеток после обработки бактериальных спор при высокой температуре и высоком значении pH (10). Через 2 дня на пластинах наблюдали значительное количество устойчивых к таким условиям спор бактерий.

4.2.3 Образование бактериями кристаллов

При добавлении в бактериальный раствор соответствующих питательных веществ по истечении 5 дней видимого образования кристаллов не наблюдалось, однако через 14 дней исследование методом оптической микроскопии подтвердило формирование большого их количества (рисунок 4.2).

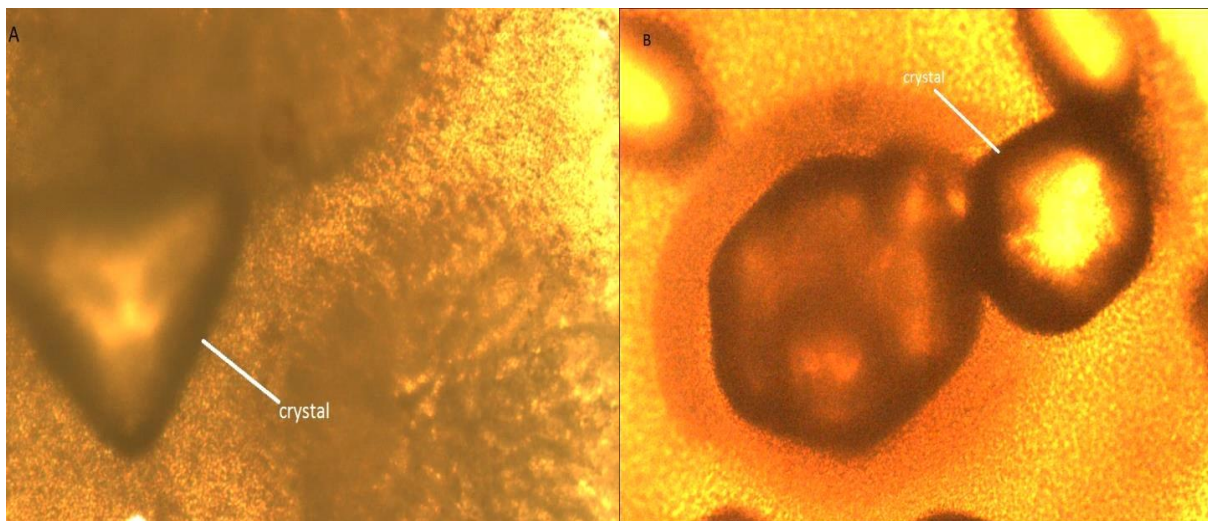


Рисунок 4.2 – Образование кристаллов на пластинах с бактериями *Sporosarcina pasteurii* (A) и *Sporosarcina ureae* (B) методом оптической микроскопии (10-кратное увеличение)

4.3 Исследование уреолитической активности бактерий (второй этап)

В этом разделе изучается уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий, добавленных в цементное молоко с высоким pH. В среде с нейтральным pH наблюдали очень высокую уреолитическую активность (с разложением более 95 % мочевины) бактерий как вида

Sporosarcina ureae (DSM 2281), так и вида *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33), при этом активность второго была выше. Не замечено большого различия в уреолитической активности между неиммобилизованными и иммобилизованными бактериальными клетками. Однако в цементном молочке с высоким pH количество разлагаемой неиммобилизованными бактериальными клетками мочевины составляло лишь менее 5 %. Иммобилизованные в цеолите бактерии разлагали ее около 70 %; тогда как бактерии, иммобилизованные в пемзе, – около 55 %. Несколько меньшие измеренные значения этого показателя, которые наблюдали на 3-й и 5-й день, могут быть обусловлены потерями вследствие удаления летучих соединений. На рисунках 4.3 и 4.4 показана уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий в цементном молочке с нейтральным и высокощелочным pH. Обозначение BS соответствует бактериальному раствору, zeo – цеолиту, pumse – пемзе.

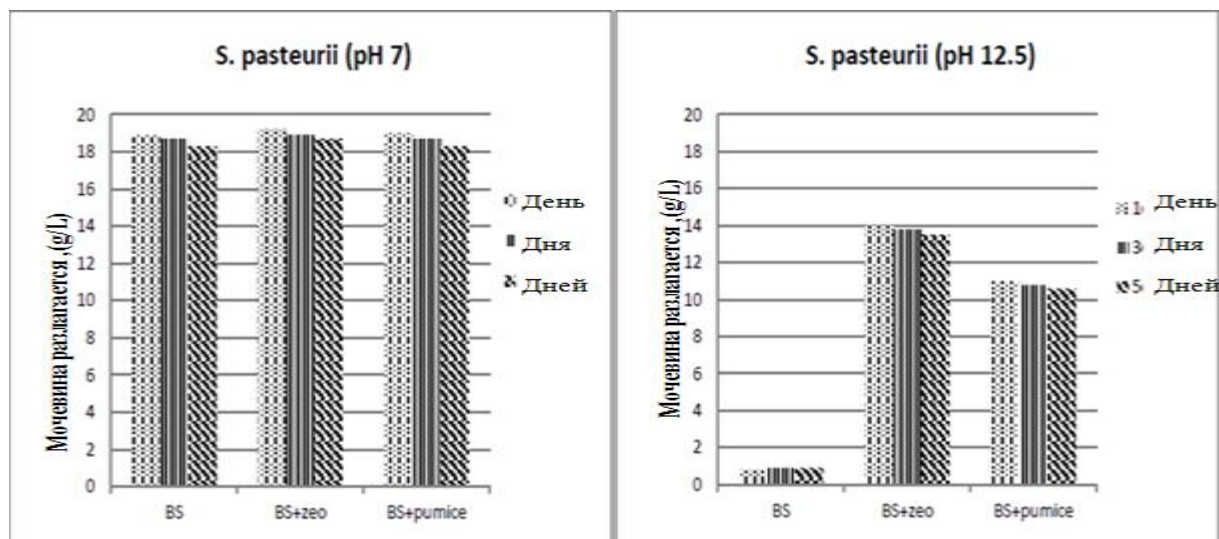


Рисунок 4.3 – Уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий *S. pasteurii* в цементном молочке с нейтральным и высоким значением pH

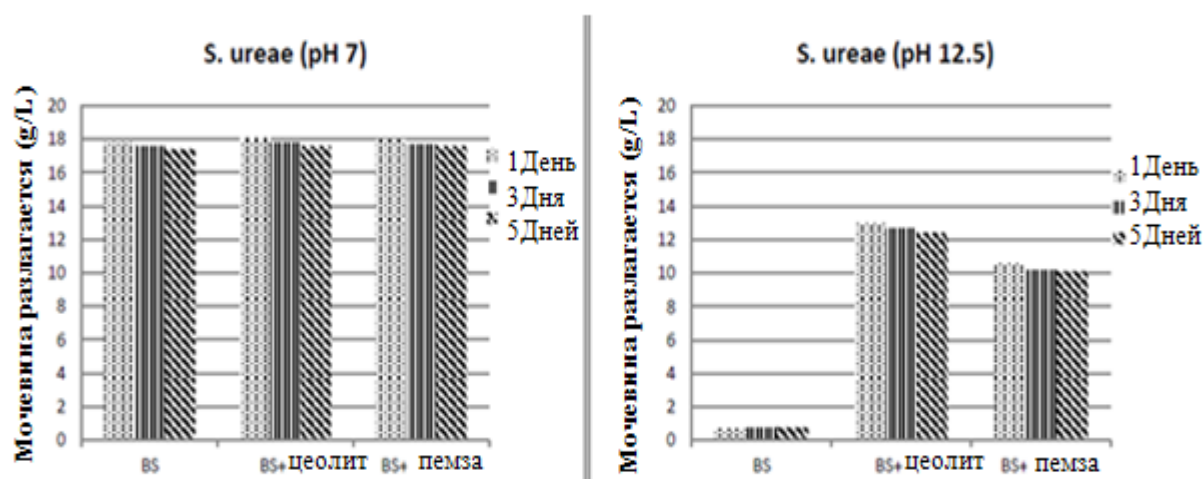


Рисунок 4.4 – Уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий *S.ureae* в цементном молочке с нейтральным и высоким значением pH

Установлено, что оба выделенных бактериальных вида обладают высокой уреолитической активностью при нейтральном значении pH. Однако этот показатель значительно снижался в цементном молочке с высоким водородным показателем pH, что свидетельствует о необходимости защиты бактерий в такой среде. Их фиксация в цеолите и пемзе дала значительный защитный эффект в цементном молочке с высоким показателем pH, который был создан для имитации реальной среды внутри бетона. Аналогичные результаты были получены в исследовании [358], в котором иммобилизованные в диатомитовой земле бактерии *Bacillus sphaericus* продемонстрировали хороший защитный эффект и высокую уреазную активность в сравнении с активностью незащищенных бактерий. Определенную степень уреазной активности наблюдали у иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий. Это подтвердило, что данные материалы обеспечивают микросреду, в которой локальное значение pH не столь высокое, как у цементного молочка [356]. Между тем цеолит проявил больший защитный эффект, чем пемза, что может быть обусловлено разным размером частиц этих двух материалов, из которых цеолит имел более крупнозернистую структуру по сравнению с пемзой. В случае частиц большего размера бактерии могут проникать внутрь пор материала и при-

крепляться там, что обеспечит им хорошую защиту от неблагоприятной окружающей среды.

4.4. Изучение влияния восстанавливающих средств на процесс самовосстановления на основе испытания прочности на сжатие цементного раствора (третий этап)

4.4.1 Влияние добавок питательных веществ на прочность

На рисунке 4.5 и в таблице Б.1 приложения Б приведены значения прочности на сжатие не содержащих бактерии кубиков из цементного раствора на 7, 14 и 28-й день с различной концентрацией лактата кальция при постоянной концентрации других питательных веществ. Из рисунка 4.5 видно, что добавление лактата кальция немного уменьшает прочность на сжатие используемых образцов по сравнению с контрольными образцами. При содержании 1 % лактата кальция снижение прочности на сжатие по сравнению с контрольным образцом составляет 14,4, 15,5 и 9,4 % на 7, 14 и 28-й день, соответственно. В то же время у образца с включением 2 % лактата кальция, снижение составляет 19,0; 11,0 и 6,5 %, а у образца с включением 3 % лактата кальция, – 22,0; 15,4 и 11,0 % на 7, 14 и 28-й день, соответственно.

Из этих данных следует, что с увеличением возраста образца снижение прочности на сжатие уменьшается. Добавление лактата кальция может несколько замедлить гидратацию в раннем возрасте. Несмотря на то, что изменения были незначительными, из трех различных концентраций прибавление 2 % лактата кальция дало прирост прочности около 5 % по сравнению другими вариантами, поэтому данную концентрацию рассматривали как оптимальную для дальнейшего изучения. В то же время установлено, что введение более 4 % лактата кальция в качестве питательной среды значительно влияет на свойства образцов из цементного раствора. Это может быть обусловлено слабым связыванием с его матрицей, поскольку более высокая концентрация, вероятно, препятствует образованию связей.

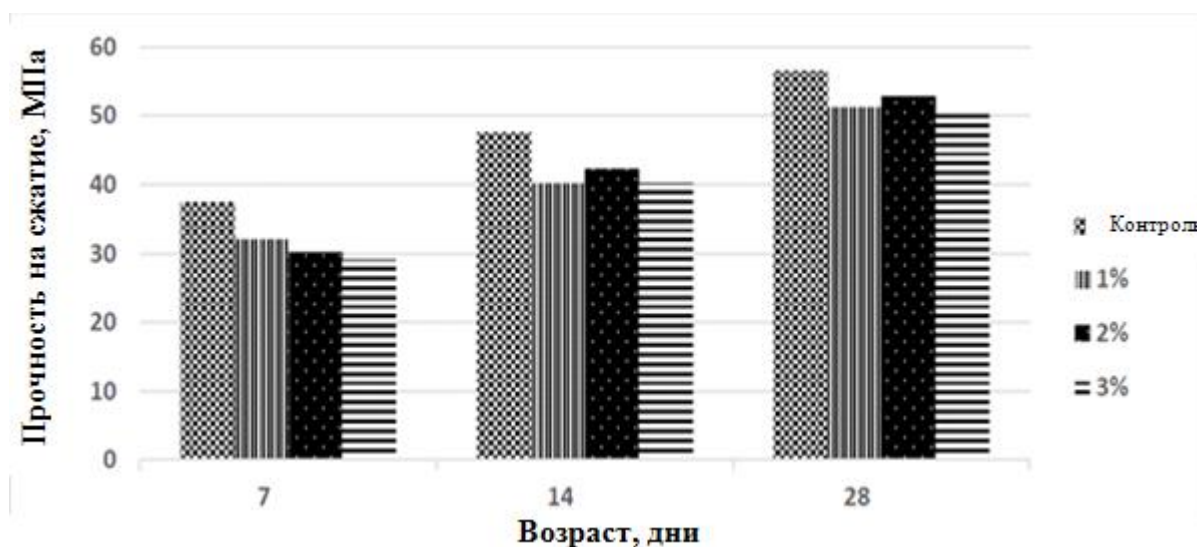


Рисунок 4.5 – Прочность на сжатие образцов из цементного раствора с различными концентрациями лактата кальция

4.4.2 Влияние различной концентрации бактерий на прочность

Другой важной задачей было проверить зависимость прочности на сжатие образцов из цементного раствора от добавления бактерий вместе с питательными веществами. При этом также определяли оптимальную концентрацию бактерий для дальнейших исследований. На рисунке 4.6 представлена зависимость прочности на сжатие 28-дневных образцов с тремя различными концентрациями клеток для всех трех изучаемых видов бактерий. В таблицах Б.2, Б.3 и Б.4 приложения Б приведены значения прочности на сжатие кубиков из цементного раствора с различной концентрацией бактерий, иммобилизованных в цеолите и пемзе, а также прирост их прочности на сжатие по сравнению с цементными кубиками без бактерий разного возраста для *S. pasteurii*, *B. subtilis* и *S. ureae* соответственно.

Из приведенных в таблице Б.2 данных следует, что для образцов с иммобилизованными в цеолите бактериями вида *S. pasteurii* увеличение прочности на сжатие в течение 7 дней оказалось равным 8,1; 11,4 и 9,7 % при концентрации 10^4 , 10^6 и 10^8 кл./мл соответственно. Установлено, что после выдержки в течение 14 дней увеличение этого параметра было выше, чем у 7-дневного образца, и составляло 11,2; 15,4 и 11,4 % при той же концентрации

клеток. Наибольшее увеличение прочности на сжатие наблюдалось у 28-дневного образца – 12,1; 16,4 и 12,5 % при тех же концентрациях клеток

Аналогичные результаты получили для образца с иммобилизованными в пемзе бактериями вида *S. pasteurii*, при этом наибольший прирост прочности на сжатие также наблюдали для 28-дневного образца. Установили, что он достигал соответственно 12,0; 17,2 и 13,7 % при концентрации 10^4 , 10^6 и 10^8 кл./мл. У 7-дневного образца прирост составлял 9,6; 12,6 и 10,6 %, а 14-дневного – 10,9; 15,3 и 11,4 %. Наблюдаемая тенденция к увеличению повышения прочности на сжатие с возрастом обосновывает влияние процесса самовосстановления на образцы, обработанные бактериями.

У 28-дневного образца с бактериями *B. subtilis* (таблица Б.3) также наблюдали наибольшее увеличение прочности на сжатие. Полученные значения составили 12,7; 18,2 и 14,3 % в эксперименте с бактериями, иммобилизованными в цеолите, и 13,9; 20,1 и 15,3 % – в пемзе при концентрации 10^4 , 10^6 и 10^8 кл./мл соответственно. У 7-дневного образца увеличение прочности на сжатие в эксперименте с цеолитом оказалось равным 10,1; 14,1 и 10,7 %, с пемзой – 10,3; 14,3 и 11,3 %; у 14-дневного образца эти показатели составили соответственно 10,7; 15,1 и 11,9 % и 10,3; 14,3 и 11,3 % при той же концентрации клеток.

В случае бактерий вида *S. ureae* (таблица Б.4) увеличение прочности на сжатие у 28-дневного образца в эксперименте с цеолитом составляло 8,6; 13,5 и 10 %, а в опыте с пемзой – 9,9; 14,7 и 10,4 % при концентрации 10^4 , 10^6 и 10^8 кл./мл соответственно. У 7-дневного образца эти показатели составляли 6,4; 10,1 и 7,7 % и 6,6; 10,0 и 8,3 %, а у 14-дневного – 7,7; 10,9 и 8,7 % и 8,0; 11,7 и 9,5 % при той же концентрации клеток.

Из приведенных в таблицах Б.2, Б.3 и Б.4 данных можно сделать вывод, что иммобилизованные в пемзе бактерии способствовали лучшему приросту прочности на сжатие по сравнению с бактериями, иммобилизованными в цеолите. Несмотря на то, что изменения этих значений минимальные, можно сде-

лать вывод, что пемза обеспечила лучшую защиту бактерий, чем цеолит. Следовательно, пемзу можно рассматривать как предпочтительный материал-носитель для бактерий.

Из таблицы Б.2 также следует, что увеличение прочности на сжатие было максимальным при концентрации 10^6 кл./мл для бактерий *S. pasteurii*, иммобилизованных в цеолите (16,4; 15,4 и 11,4 % на 28, 14 и 7-й дней, соответственно) и пемзе (17,2; 15,3 и 12,6 %). Аналогичные тенденции наблюдали в случае иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий вида *B. subtilis* (таблица Б.3) и *S. ureae* (таблица Б.4). На рисунке 4.6 также показано, что максимальное увеличение прочности на сжатие достигалось при концентрации 10^6 кл./мл, которую выбрали в качестве оптимальной для дальнейшего исследования.

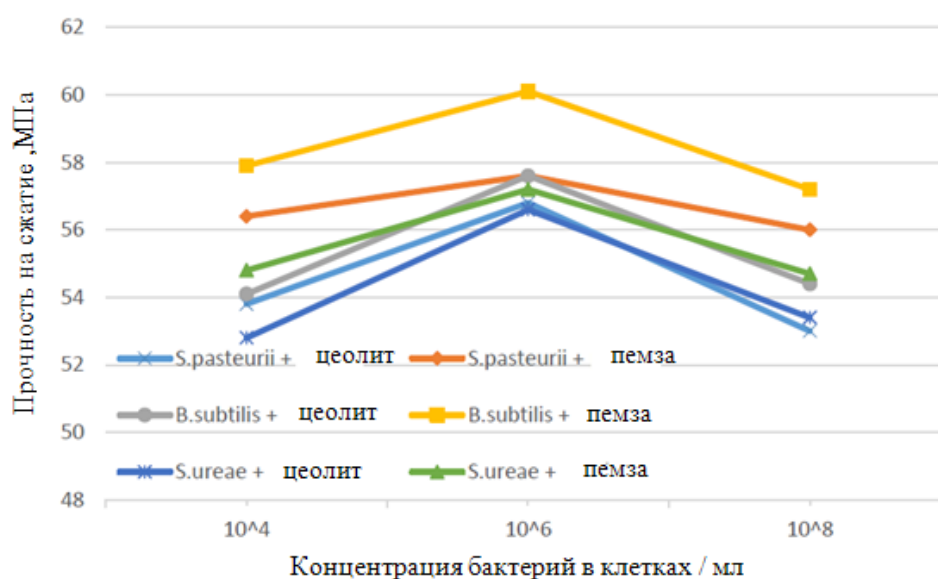


Рисунок 4.6 – Прочность на сжатие 28-дневных образцов из цементного раствора с различной концентрацией бактерий

Что касается бактерий, то вид *B. subtilis* обеспечивал наибольший прирост прочности на сжатие (20,1 %), затем идут бактерии вида *S. pasteurii* (17,2 %). Бактерии вида *S. ureae* обусловили наименьший прирост этого показателя (14,7 %) (см. таблицы Б.2, Б.3 и Б.4). Из рисунка 4.6 также следует, что максимальную прочность на сжатие обеспечили бактерии *B. subtilis* (62

МПа) при концентрации 10^6 кл./мл. Все три выбранных бактериальных вида можно рассматривать в качестве восстанавливающего средства в процессе самовосстановления бетона с участием бактерий.

На рисунке 4.7 приведено сравнение прочности на сжатие образцов цементного раствора для 9 смесей с концентрацией бактерий 10^6 кл./мл в разном возрасте.

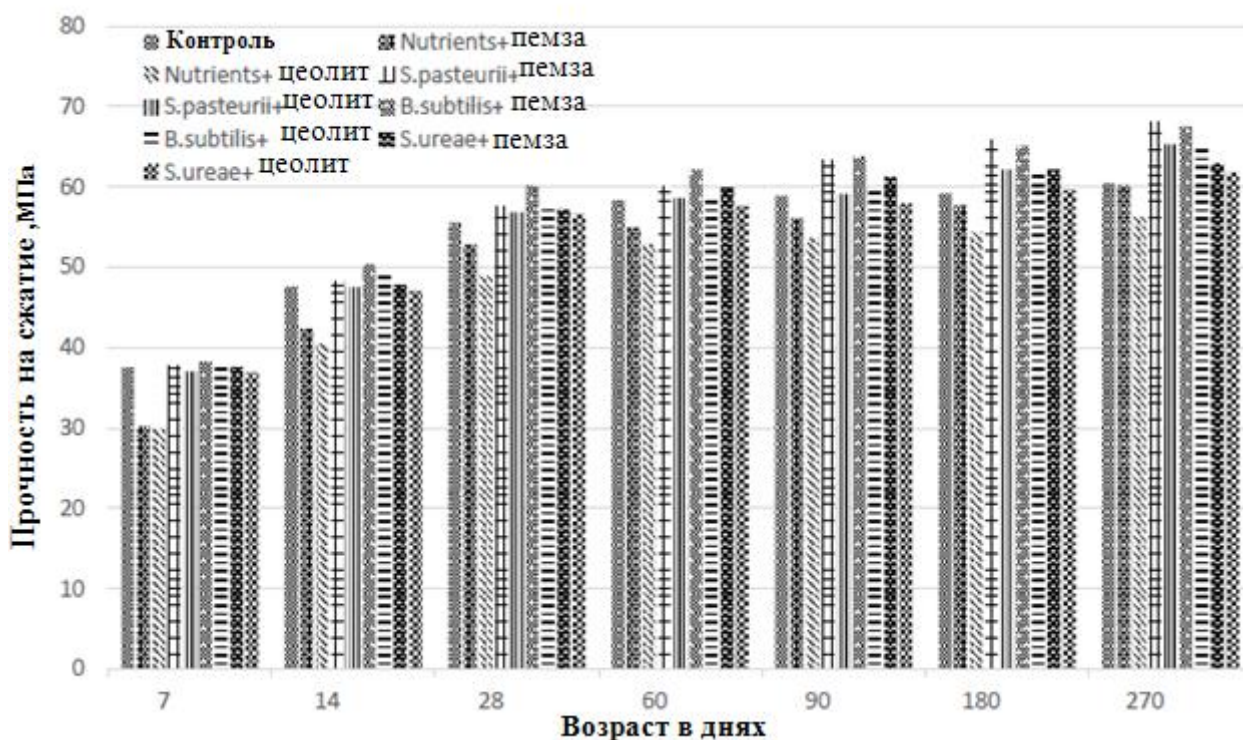


Рисунок 4.7 – Прочность на сжатие образцов из 9 смесей цементного раствора разного возраста с концентрацией бактерий 10^6 кл./мл

Из приведенных данных следует, что добавление различных видов бактерий обуславливает неодинаковую прочность на сжатие. Образцы с иммобилизованными в цеолите бактериями *Sporosarcina pasteurii* обладают максимальной прочностью на сжатие в течение длительного времени, на втором месте бактерии *Bacillus subtilis subsp. Spizizenii*. Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора, содержащих микробные клетки, значительно увеличивалась независимо от типа последних в сравнении с контрольными образцами. Следовательно, можно сделать вывод, что добавление в матрицу цементного раствора бактерий и питательных веществ в долгосрочной перспек-

тиве не оказывало негативного влияния на ее структурную целостность.

4.4.3 Влияние бактерий на прочность при сжатии образцов из фиброармированного цементного раствора

Опираясь на ранее приведенные результаты, проводили дальнейшие эксперименты с образцами из фиброармированного цементного раствора с целью установить влияние включения бактерий на их прочность при сжатии и степень заживления трещин. На этом этапе все три вида изучаемых бактерий использовали в концентрации 10^6 кл./мл, поскольку в предыдущих испытаниях именно эту величину определили в качестве оптимальной. Полученные результаты отображены на рисунке 4.8.

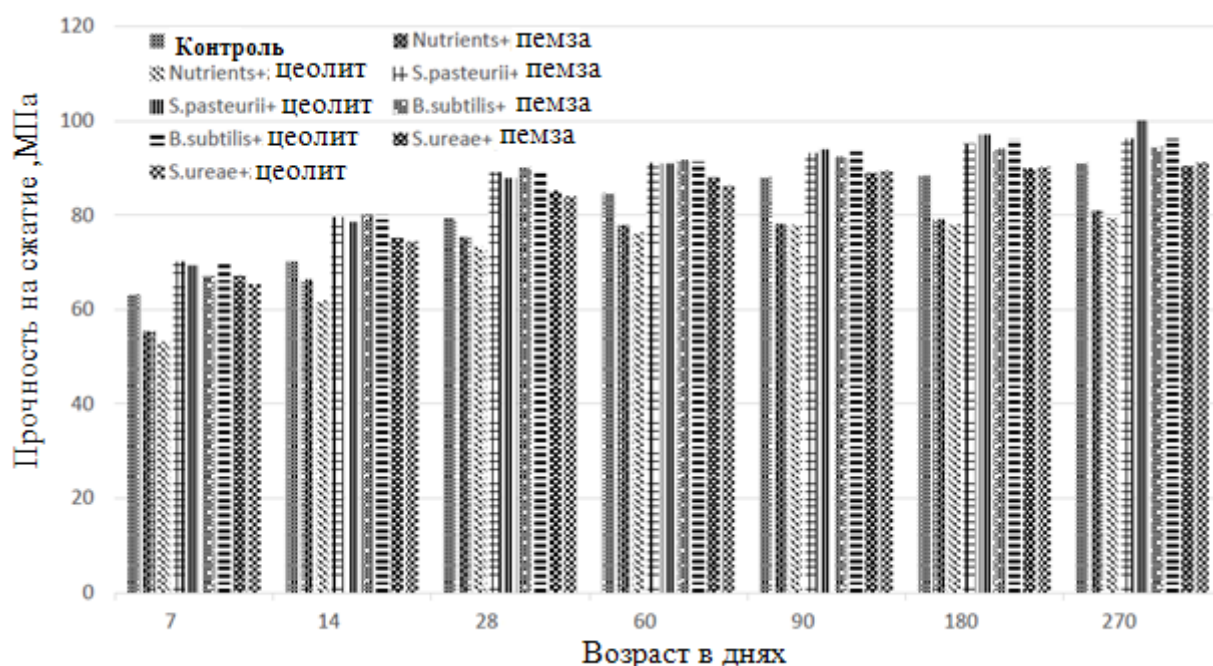


Рисунок 4.8 – Прочность на сжатие образцов из 9 смесей фиброармированного цементного раствора в разном возрасте

Тщательное изучение приведенных на рисунке 4.8 данных показало, что в случае фиброармированного цементного раствора наблюдалась та же тенденция, что и для обычного. Даже если добавление питательных веществ

несколько уменьшало прочность на сжатие, введение бактерий нейтрализовало его и в целом немного повышало данный показатель. На этом этапе можно сделать вывод, что добавки бактерий и питательных веществ не влияли на структурную целостность цементного раствора. Фактически они улучшали прочностные свойства материала. Полученные данные показали, что с увеличением возраста образцов постепенно увеличивалась их прочность на сжатие. Лучшие результаты получены для комбинации *S. pasteurii* + цеолит: наблюдаемая прочность на сжатие составляла 100 МПа, что на 11 % выше, чем у контрольного образца в возрасте 270 дней. Интересно отметить, что вначале выбор пемзы в качестве материала-носителя обуславливал более высокую прочность образцов вплоть до возраста 90 дней, но впоследствии цеолит как защитный носитель проявил себя лучше, обеспечив длительную жизнеспособность бактерий.

Другим важным результатом является то, что при выборе бактерий вид *B. subtilis* немного лучше влиял на прочность образцов при сжатии (примерно на 2 % выше) по сравнению с видом *S. pasteurii* при выдержке до 90 дней, а последний обеспечивал лучшую прочность (примерно на 4 % выше) при выдержке в течение 270 дней. Эффективность бактерий вида *S. ureae* была на 10 % ниже по сравнению с другими бактериями при выдержке образцов в течение длительного срока (270 дней), хотя первоначально, в возрасте 28 дней, их эффективность была близка к эффективности двух других видов бактерий (около 4 %). Из этих наблюдений вытекает, что бактерии вида *S. ureae*, по всей видимости, не являются идеальным выбором с точки зрения долгосрочной жизнеспособности по сравнению с другими выбранными бактериями.

Улучшение прочности на сжатие образцов с добавлением выбранных бактерий, вероятно, обусловлено осаждением CaCO_3 на поверхности клеток микроорганизмов и в порах цементного раствора. Аналогичные результаты были опубликованы и другими исследователями [240, 287, 339]. Эти авторы показали, что с помощью бактерий можно получить бетон с повышенной

прочностью и низкой проникающей способностью. Увеличение прочности матрицы цементного раствора за счет введения бактериальных клеток в итоге повысит общую длительность периода его эксплуатации.

4.5 Исследование процесса самовосстановления бетона (четвертый этап)

В этом разделе представлен анализ и обсуждение результатов исследования процесса самовосстановления бетона на основании данных о проницаемости как обычного, так и фиброармированного цементного раствора, а также свойствах при изгибе растрескавшегося образца из фиброармированного цементного раствора.

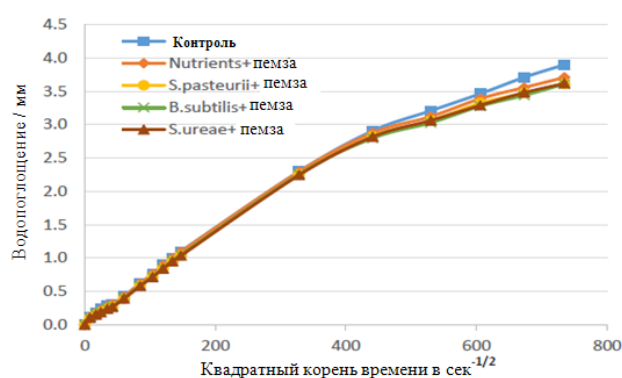
4.5.1 Влияние иницированного бактериями процесса самовосстановления бетона на его сорбционные свойства и водопоглощение

Оценку степени самовосстановления предварительно подвергнутых растрескиванию образцов (изготовленных как из фиброармированного, так и из обычного цементного раствора) проводили путем тестирования сорбционной способности. Поскольку в обычном цементном растворе трудно сформировать трещины, в процессе литья в образцах делали небольшие отверстия для имитации трещинообразования. Также исследовали растрескавшиеся образцы из фиброармированного цементного раствора, чтобы наблюдать влияние регенерации на их сорбционные свойства. Проведены основные (в течение первых 6 часов после начала тестирования) и дополнительные (через 24 часа и до 7 дней) испытания, сорбционной способности, а полученные результаты проанализированы. В случае обычного цементного раствора испытанию на определение сорбционной способности подвергали 7-дневные цилиндрические образцы, которые затем погружали в воду для самовосстановления. В случае армированного волокном цементного раствора определение

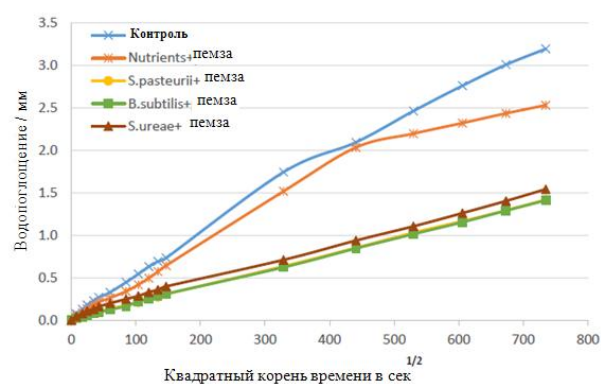
сорбционной способности проводили сразу после образования трещин, а затем образцы погружали в воду для самовосстановления. Этому испытанию повторно подвергали все образцы на 120, 180 и 240 день восстановления.

Получены и обсуждены результаты испытаний на водопоглощение всех растрескавшихся образцов из фиброармированного (рисунки 4.9–4.10) и обычного цементного раствора с отверстиями (рисунки 4.11 и 4.12) через 7 дней и после 120, 180 и 240 дней восстановления. На рисунках 4.9 и 4.10 приведены графики поглощения воды (мм) как функции корня квадратного из времени (с) для контрольного образца и образцов с бактериями, иммобилизованными соответственно в пемзе и цеолите, за 7 дней (непосредственно после растрескивания). Видно, что абсорбция воды всеми образцами с добавлением бактерий была очень близка к водопоглощению контрольного образца. В то же время скорость поглощения воды образцами без бактерий была намного выше, чем показали образцы с бактериями после 120 дней восстановления (рисунки 4.9 и 4.10). Образцы, обработанные различными видами бактерий, имели разную скорость абсорбции (с небольшими отклонениями от контрольных образцов). Через 120 дней последовательность была такова: иммобилизованные в пемзе бактерии *Bacillus subtilis subsp. Spizizenii* < иммобилизованные в пемзе бактерии *Sporosarcina pasteurii* < иммобилизованные в цеолите бактерии *Bacillus subtilis subsp. Spizizenii* < иммобилизованные в цеолите бактерии *Sporosarcina pasteurii* < иммобилизованные в пемзе бактерии *Sporosarcina ureae* < иммобилизованные в цеолите бактерии *Sporosarcina ureae* < питательные вещества + пемза < питательные вещества + цеолит < контрольный образец. Осаждение в трещинах карбоната кальция могло бы значительно уменьшить поглощение воды образцами. Аналогичную тенденцию наблюдали при исследовании образцов, восстановленных в течение 180 дней (рисунки 4.9 и 4.10). Однако на 240-й день самый лучший эффект показали бактерии *Sporosarcina pasteurii* + пемза, за ними следовали бактерии *Bacillus subtilis subsp. Spizizenii* + пемза (рисунки 4.9 и 4.10).

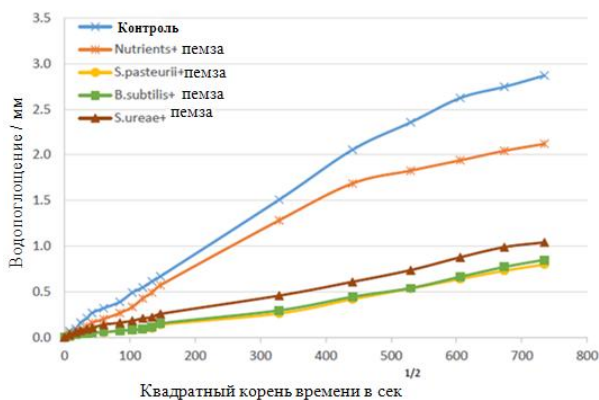
Образцы без добавления бактерий, но с введением питательных веществ показали немного более низкую скорость поглощения воды по сравнению с контрольным образцом. Причиной этого может быть присутствие лактата кальция, который способен образовывать осадок карбоната кальция при взаимодействии с карбонатными ионами. В то же время образцы, содержавшие бактерии, продемонстрировали гораздо меньшую скорость абсорбции по сравнению с образцами только с питательными веществами. Видно, что образец с наибольшим количеством осадка имел самую низкую скорость поглощения воды.



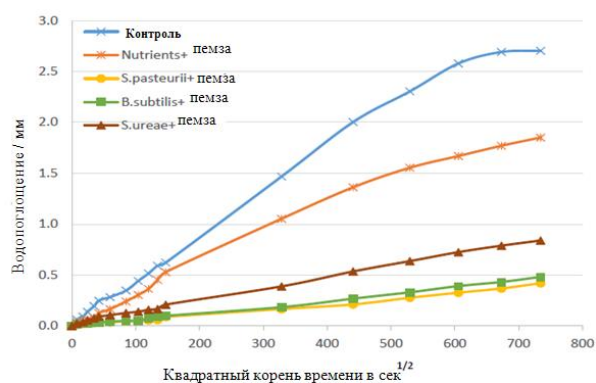
а



б



в



г

Рисунок 4.9 – Водопоглощение растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора, содержащего в качестве носителя пемзу, от времени восстановления: а – через 7 дней; б – 120 дней; в – 180 дней; г – 240 дней

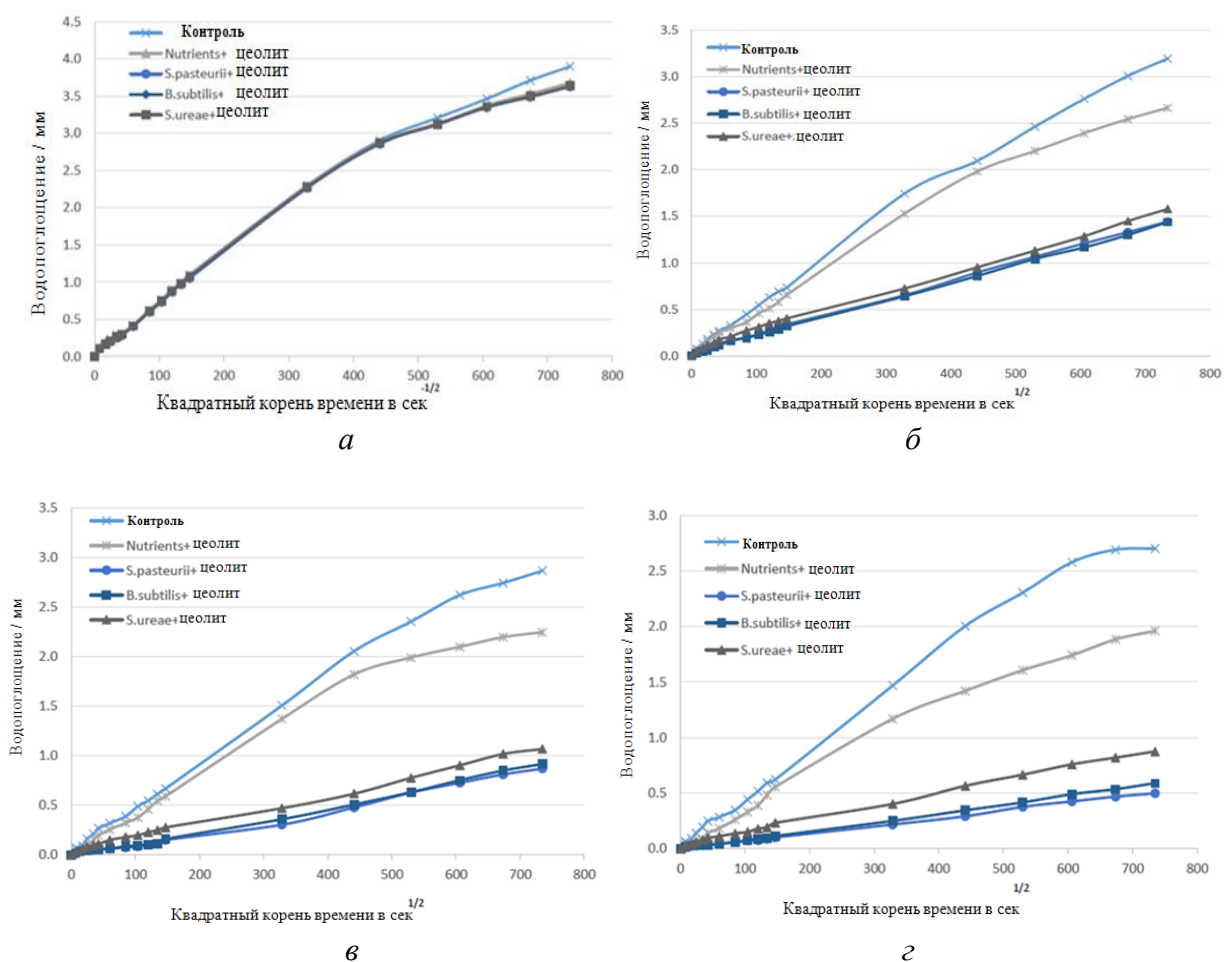


Рисунок 4.10 – Водопоглощение растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора, содержащего в качестве носителя цеолит, от времени восстановления: а – через 7 дней; б – 120 дней; в – 180 дней; г – 240 дней

Аналогичную тенденцию наблюдали на графиках адсорбции воды образцом из обычного цементного раствора с отверстиями (рисунки 4.11 и 4.12). Из рисунков 4.9, 4.10, 4.11 и 4.12 (образцы в возрасте 7 дней) заметно, что для всех выбранных смесей количество поглощенной воды на единицу площади поверхности ($\text{мм}^3/\text{мм}^2$) росло пропорционально корню квадратному из времени. Более того, присутствие трещин увеличивало этот показатель. Поскольку они действуют как капилляры, через которые может проникать вода и накапливаться. Естественно, при этом увеличивается ее масса. Видно, что поглощение воды (мм) всеми образцами, обработанными бактериями с добавлением пемзы и цеолита, было значительно меньше по сравнению с об-

разцами, не содержащими бактерии (рисунки 4.11 и 4.12). Однако, поглощение воды образцами из всех 9 смесей было относительно близким к водопоглощению 7-дневного образца (рис. 4.11 и 4.12).

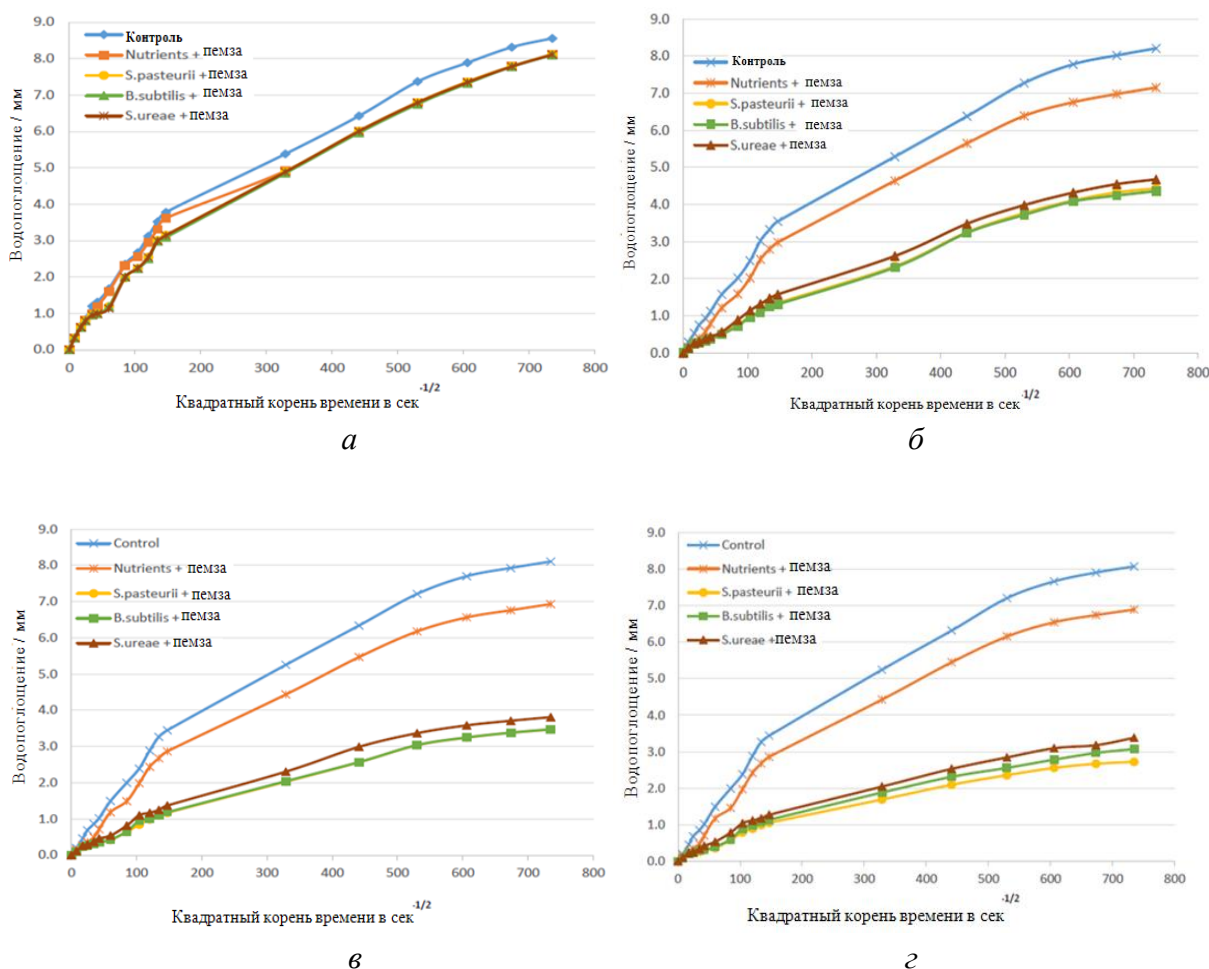


Рисунок 4.11 – Водопоглощение образца из обычного цементного раствора с отверстиями, содержащего в качестве носителя пемзу от времени восстановления: а – через 7 дней; б – 120 дней; в – 180 дней; г – 240 дней

Почти такую же тенденцию наблюдали для образцов из фиброармированного цементного раствора (рисунки 4.9 и 4.10) за исключением образца с бактериями *B. subtilis* + пемза, который продемонстрировал наименьшее поглощение воды после 120 дней (рисунки 4.11 и 4.12) и 180 дней (рисунки 4.11 и 4.12) восстановления, и образца с бактериями *S. pasteurii* + пемза, который имел наименьший показатель после 240-дневного восстановления (рисунки 4.11 и 4.12). Тем не менее эффективность восстановления в присутствии бактерий *S. ureae* оказалась меньше по сравнению с бактериями *S. pasteurii* и *B.*

subtilis в образцах после 120, 180 и 240 дней восстановления. Согласно полученным данным, образование CaCO_3 и глубина цементации были более интенсивными в присутствии бактерий вида *S. pasteurii* по сравнению с бактериями *S. ureae* вследствие более высокой уреазной активности фермента, синтезированного бактериями *S. pasteurii*, хотя оба вида имели очень близкие характеристики [344].

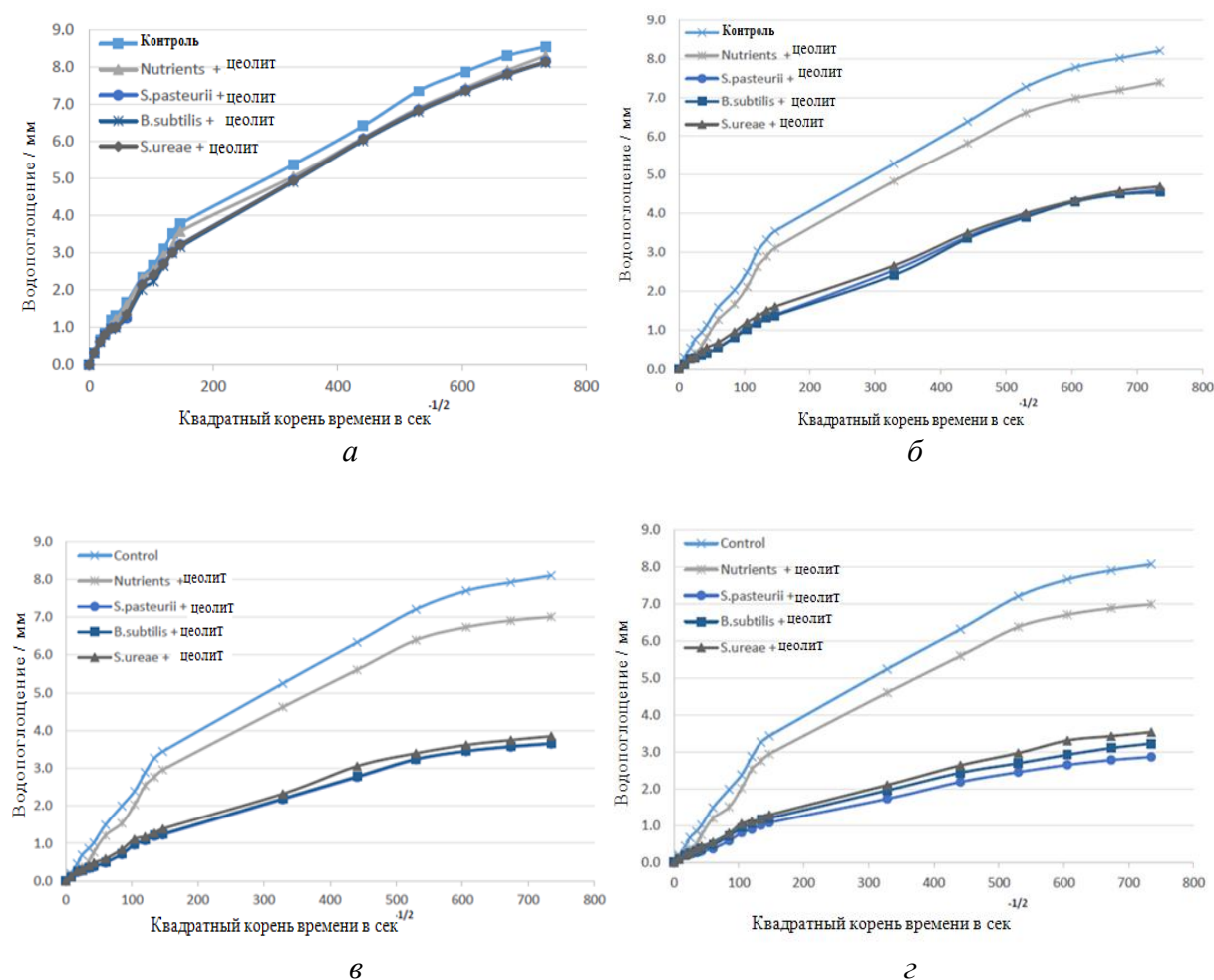


Рисунок 4.12 – Водопоглощение образца из обычного цементного раствора с отверстиями, содержащего в качестве носителя цеолит, от времени восстановления: а – через 7 дней; б – 120 дней; в – 180 дней; г – 240 дней

На рисунке 4.13 показано изменение первичной сорбционной способности образцов из фиброармированного цементного раствора с инкорпорированными соответственно в пемзу и цеолит бактериями по сравнению с контрольным образцом для разных возрастов. Первичная сорбционная способность каждой смеси

со временем снижалась. Одна из возможных причин этого заключается в том, что непрерывная гидратация частиц цемента и образование благодаря бактериям осадка улучшают структуру пор и приводят к снижению эффекта капиллярного всасывания. Снижение первичной сорбционной способности на 120, 180 и 240-й день восстановления соответственно составляло 33, 39 и 43 % для контрольного образца и приблизительно 40, 45 и 49 % для образцов, содержащих питательные вещества, а также пемзу или цеолит. Соответствующие показатели у обработанных бактериями образцов составили 60–70, 70–86 и 80–92 %. Это подтвердило эффективность их использования в процессе самовосстановления образцов.

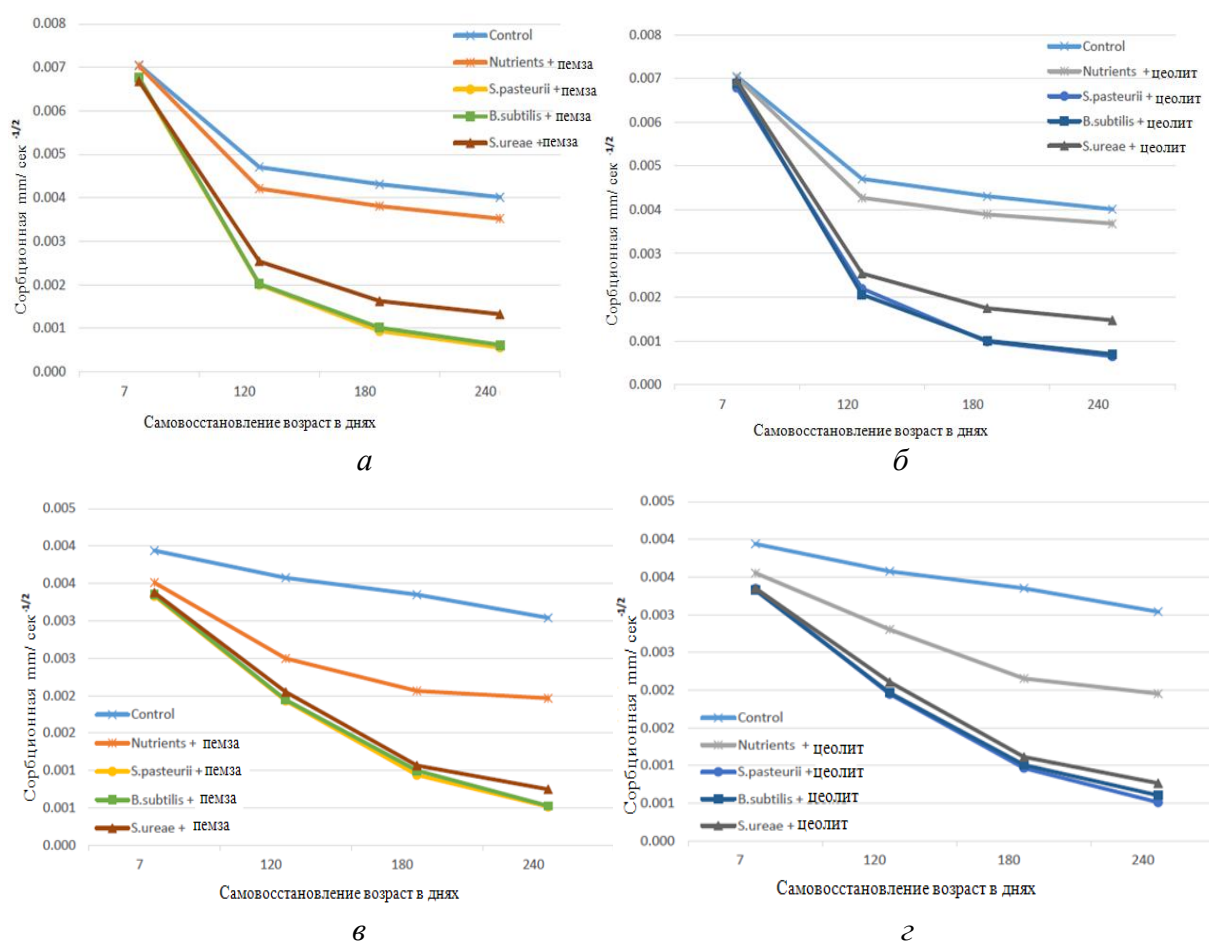


Рисунок 4.13 – Первичная и вторичная сорбционная способность образцов из фиброармированного цементного раствора от времени восстановления и вида носителя:

а – первичная с пемзой; б – первичная с цеолитом; в – вторичная с пемзой; г – вторичная с цеолитом

На рисунке 4.13 видно быстрое уменьшение сорбционной способности в течение первых 120 дней восстановления. Из этого следует вывод, что на данном этапе в образцах происходило четко выраженное самовосстановление. После

этого наклон кривой выражен несколько меньше. Значит, на следующей стадии самоисцеляющее действие было менее активным. Стоит отметить, что наибольшее снижение (92 %) первичной сорбционной способности среди обработанных бактериями образцов показал образец с *S. pasteurii* + пемза на 240-й день восстановления. Это может быть связано с наличием внутренней влаги, обусловленной присутствием пемзы и цеолита.

При сравнении эффективности материалов-носителей отмечено, что пемза даобеспечивала лучшее значение сорбционной способности, чем цеолит (таблица Б.5 приложения Б), хотя различия оказались незначительными (около 2 %). Причиной этого может быть разный гранулометрический состав этих материалов. Распределение частиц по размерам в пемзе (рассмотренное в настоящем исследовании) более тонкое, чем в цеолите.

Сравнение вторичной сорбционной способности образцов, обработанных иммобилизованными в пемзе и цеолите бактериями, с контрольными образцами проиллюстрировано на рисунке 4.13. Как и в случае первичной сорбционной способности, в течение периода восстановления от 7 до 120 дней наблюдали быстрое снижение показателя у обработанных образцов, тогда как снижение этого параметра у контрольного образца оказалось меньше. Это подтверждают приведенные в таблице Б.6 приложения Б данные, которые иллюстрируют величину снижения вторичной сорбционной способности растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора для разных периодов восстановления в сравнении с аналогичными показателями при выдержке в течение 7 дней. Отмечали максимальное снижение вторичной сорбционной способности (на 84 %) для образца с содержанием бактерий *S. pasteurii* + пемза на 240-й день восстановления, что намного больше, чем снижение в контрольном образце (24 %) и образцах, не содержащих бактерии, но с добавлением питательных веществ (45 %).

На рисунке 4.14 приведены графики изменения первичной сорбционной способности обычного цементного раствора с пемзой и цеолитом соответственно.

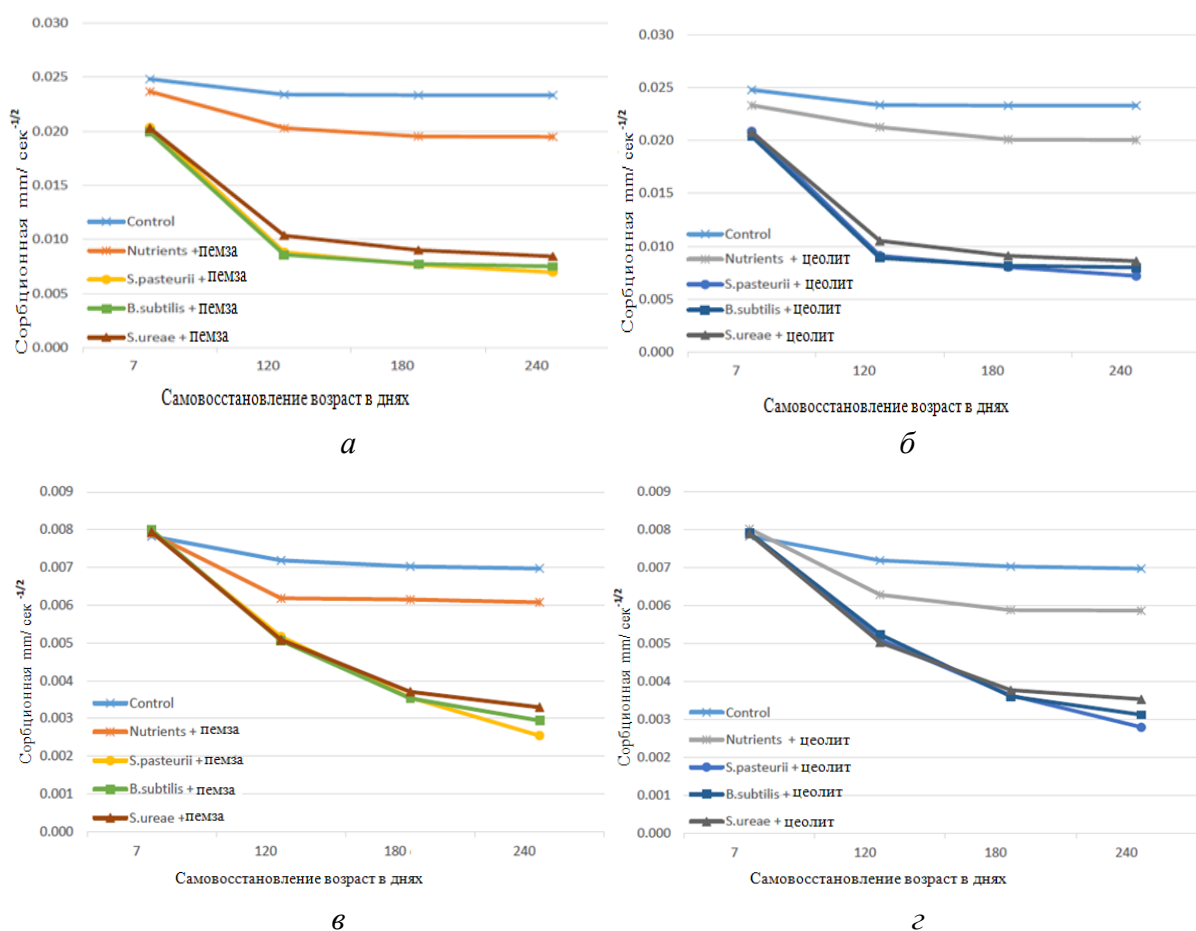


Рисунок 4.14 – Первичная и вторичная сорбционная способность образца с отверстиями из обычного цементного раствора, от времени восстановления и вида носителя:
а – первичная с пемзой; б – первичная с цеолитом; в – вторичная с пемзой; г – вторичная с цеолитом

У образцов, содержащих бактерии, тенденция к снижению сорбционной способности до 120 дней восстановления была более резкой, но постепенно выравнивалась по мере увеличения возраста образцов. Видно, что контрольный образец и образцы, содержащие питательные вещества + носитель, не показали значительного снижения сорбционной способности по сравнению с образцами, обработанными бактериями. В таблице Б.7 приложения Б приведены данные о снижении первичной сорбционной способности образцов с отверстиями из обычного цементного раствора разного возраста по сравнению с образцами, выдержанными в течение 7 дней. Видно, что и бактерии *S. pasteurii*, и бактерии *B. subtilis*, иммобилизованные в пемзе и цеолите, показали ее 57% снижение, тогда как иммобилизованные в этих же носителях бак-

терии *S. ureae* обусловили 50% снижение после 4 месяцев восстановления. В контрольном образце, образцах, содержащих питательные вещества + цеолит и питательные вещества + пемзу, снижение составило только 6, 9 и 14 % соответственно после восстановления в течение 4 месяцев. За 8 месяцев восстановления образцы с включением бактерий продемонстрировали 59–65% снижение первичной сорбционной способности. На основании этих результатов сделан вывод, что в образцах, обработанных бактериями, процесс самовосстановления проходил более интенсивно.

На рисунке 4.14 представлены графики изменения вторичной сорбционной способности обычного цементного раствора, содержащего пемзу и цеолит, соответственно. Отмечается тенденция, аналогичная трансформации первичной сорбционной способности. В таблице Б.8 приложения Б показана динамика вторичной сорбционной способности образцов с отверстиями из обычного цементного раствора разного возраста. Максимальное ее снижение достигнуто на образце с *S. pasteurii* + пемза (68 %), в то время как контрольный образец показал всего 10% снижение в течение 8-месячного периода восстановления.

Полученные результаты подтверждают, что в цементном растворе вызванное микроорганизмами осаждение кальцита будет влиять на механизмы переноса. Совершенно ясно, что наличие на поверхности слоя карбоната кальция, образованного вследствие жизнедеятельности бактерий, обуславливает повышение устойчивости цементных материалов к разрушению.

Таким образом, в образцах из фиброармированного цементного раствора, обработанного бактериями, достигнуто значительное снижение сорбционной способности – до 92 %, тогда как в образцах из обычного цементного раствора оно доходило только до 67 %. Причина может быть связана с наличием в фиброармированном цементном растворе волокон. Можно сделать вывод, что присутствие бактерий в армированном волокном цементном растворе может повысить способность к самовосстановлению.

4.5.2 Влияние иницированной бактериями способности к самовосстановлению на быструю проникающую способность хлоридов

На рисунок 4.15 показана динамика проникающей способности хлоридных ионов для образцов с отверстиями из обычного цементного раствора и растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора с добавлением бактерий и без них для разных периодов восстановления. Видно, что со временем этот показатель уменьшался у всех изученных цементных смесей.

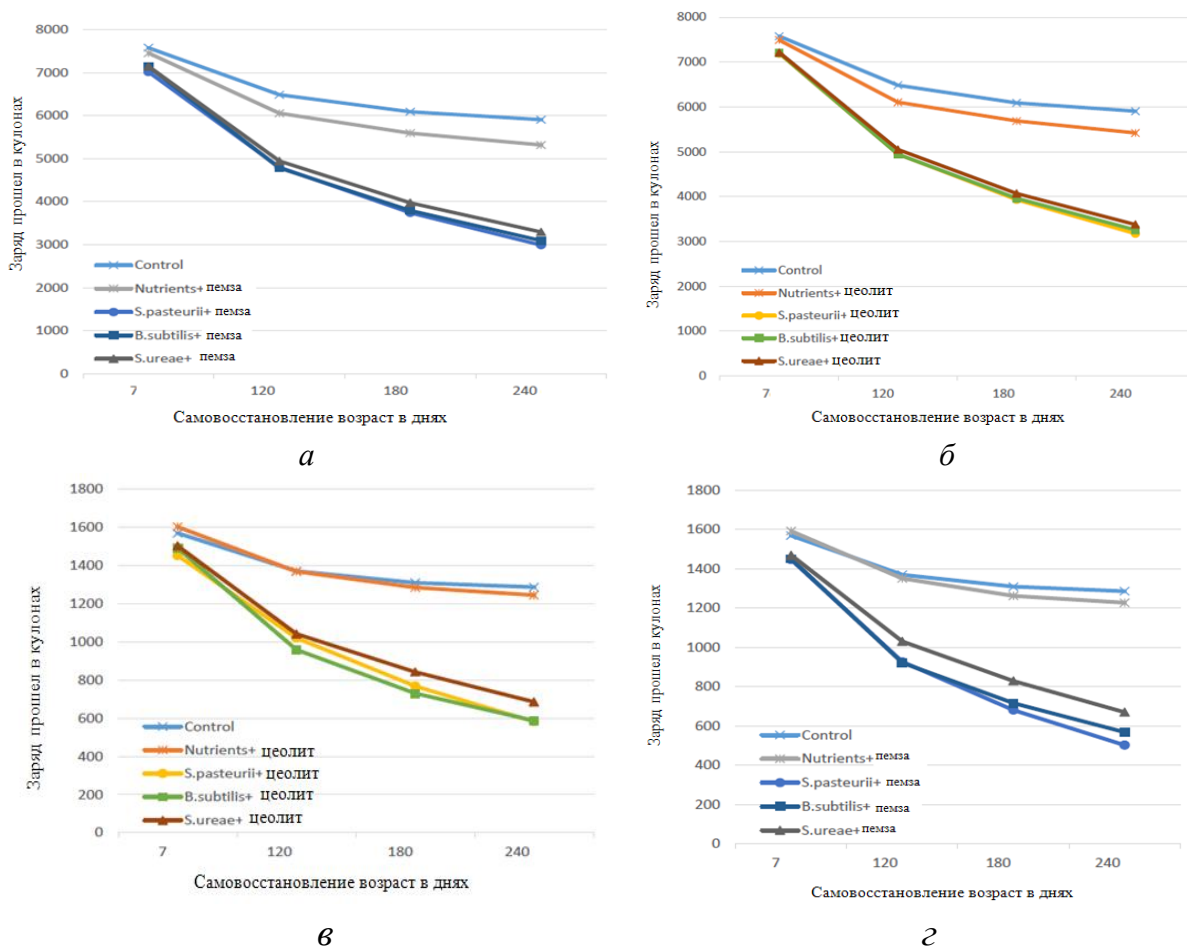


Рисунок 4.15 – Проникающая способность хлорид-ионов для обычного и фиброармированного цементного растворов от длительности восстановления и типа носителя:
а – обычный цементный раствор с пемзой; б - обычный цементный раствор с цеолитом;
в – фиброармированный цементный раствор с пемзой; г - фиброармированный цементный раствор с цеолитом

Проникающая способность хлора значительно снижалась при добавлении бактерий в образцы как из обычного, так и из фиброармированного це-

ментного раствора. Этот процесс был намного более выраженным после 120, 180 и 240 дней восстановления. Таким образом, уменьшение количества прошедшего заряда (что является мерой проникающей способности хлорид-ионов) идеально отражает способность к самовосстановлению образцов из цементного раствора. Иными словами, влияние самовосстанавливающих средств на химию порового пространства также является важным параметром для результатов RCPT-испытаний.

В течение первых 120 дней снижение значения проникающей способности ионов хлора в образцах с инкорпорированными бактериями и в контрольном образце быстро увеличивалось. Следовательно, на этом этапе в образцах происходило активное самовосстановление. Затем скорость изменения RCP уменьшилась, о чем свидетельствуют все кривые. Следовательно, на более поздних стадиях самовосстановление было умеренным. По данным сорбционной способности определена последовательность снижения количества прошедшего заряда: иммобилизованные в пемзе бактерии *Bacillus subtilis* subsp. *Spizizenii* < иммобилизованные в пемзе бактерии *Sporosarcina pasteurii* < иммобилизованные в цеолите *Bacillus subtilis* subsp. *Spizizenii* < иммобилизованные в цеолите *Sporosarcina pasteurii* < иммобилизованные в пемзе *Sporosarcina ureae* < иммобилизованные в цеолите *Sporosarcina ureae* < питательные вещества + пемза < питательные вещества + цеолит < контрольный образец.

В таблице Б.9 приложения Б приведены значения RCPT для разных периодов восстановления образцов в сравнении с показателями 7-дневной выдержки образцов с отверстиями из обычного цементного раствора. Значение заряда, прошедшего через каждую смесь, является средним по результатам шести параллельных испытаний. Для контрольного образца понижение проникающей способности хлорид-ионов составляло 12,7 % на 120-й день, 16,6 % – на 180-й и 18,4 % – на 240-й, тогда как для образцов, содержащих питательные вещества и цеолит, а также питательные вещества и пемзу, эти

параметры составляли соответственно 14,6; 19,9; 22,4 % и 15,1; 20,8; 22,9 %. В то же время образцы с бактериями показали среднее снижение проникающей способности: около 31 % – на 120-й день, 45 % – на 180-й и 55 % – на 240-й день. Из 6 смесей с добавлением бактерий образец с *Sporosarcina pasteurii* + пемза продемонстрировал максимальное снижение этого показателя (приблизительно 57 % на 240-й день).

В таблице Б.10 приложения Б приведены значения RCPT для разных периодов восстановления образцов в сравнении с показателями 7-дневной выдержки образцов из фиброармированного цементного раствора. Контрольный образец показал снижение проникающей способности хлорид-ионов 14,4 % на 120-й день, 19,6 % – на 180-й и 22,1 % – на 240-й день. Для образцов, содержащих питательные вещества и цеолит, а также питательные вещества и пемзу, эти значения составляли соответственно 18,5; 24,0; 27,6 % и 18,8; 25,0; 28,7 %. Стоит отметить, что образцы с бактериями показали среднее снижение проникающей способности: около 33 % – на 120-й день, 48 % – на 180-й и 59 % – на 240-й день. Из 6 смесей с бактериями образец с *Sporosarcina pasteurii* + пемза дали максимальное снижение проникающей способности хлоридных ионов (приблизительно 65 % на 240-й день).

Для всех изученных смесей значения RCPT снижались с увеличением возраста независимо от наличия бактерий. Тем не менее скорость снижения проникающей способности хлорид-ионов была намного выше в случае смесей с бактериями, чем без них. Эффективность самовосстановления образцов с *Sporosarcina pasteurii* + пемза является более высокой, затем следует эффективность образца *Bacillus subtilis* subsp. *Spizizenii* + пемза.

При сравнении значений RCP фиброармированного и обычного цементного раствора видно, что образцы из обработанного бактериями фиброармированного цементного раствора показали максимальное снижение RCP на 65 %, в то время как из обычного – только на 57 %. Присутствие волокна в фиброармированном растворе способствовало большему снижению RCP, однако разница была относительно небольшой по сравнению с полученными значениями сорбционной способности, когда фиброармированный цементный раствор демонстрировал превосходное снижение этого параметра. Это

может быть обусловлено тем, что испытание проводили при напряжении 30 В и присутствие в смеси ионов кальция, а также других проводящих ионов могло повлиять на точность результатов. Можно предположить, что фиброармированный цементный раствор с добавлением бактерий может проявлять хорошую способность к самовосстановлению.

Более низкая проникающая способность хлорид-ионов в содержащих бактерии образцах, вероятно, обусловлена уплотнением микроструктуры благодаря осаждению кальцита, выделенного в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Спровоцированное бактериями образование осадка может привести к сокращению количества и закупорке капиллярных пор, что существенно снижает проникновение хлорид-ионов в бетон. Развитие пограничного слоя агрегированной цементной пасты за счет осаждения выработанного микроорганизмами кальцита, вероятно, также играет важную роль в снижении проникающей способности хлоридных ионов. Представленные далее исследования микроструктуры подтвердят этот довод.

4.5.3 Количественная оценка самовосстановления, основанная на изменении прочности на изгиб образца из фиброармированного цементного раствора

После выдержки в течение 28 дней на образцы из фиброармированного цементного раствора наносили трещины, прикладывая нагрузку в четырех точках. Трудно было достичь равномерного регулирования ширины трещин, поскольку все образцы нагружали после максимума до получения прогиба 0,7 мм. Ширина трещин составляла от 0,2 до 0,6 мм. Три образца из каждой смеси подвергали повторному испытанию после 120 дней восстановления, а остальные образцы – после 240 дней. Установили, что, несмотря на отсутствие полного затягивания трещин, в их корне наблюдалось видимое заживление. Вследствие этого существующие трещины продолжали расширяться при повторной проверке после восстановления. На рисунке 4.16 изображен образец с наполовину затянутой трещиной. Поскольку ширина трещин в одном образце варьировалась от 0,1 до 0,6 мм, возникли трудности с количественной оценкой степени их заживления.

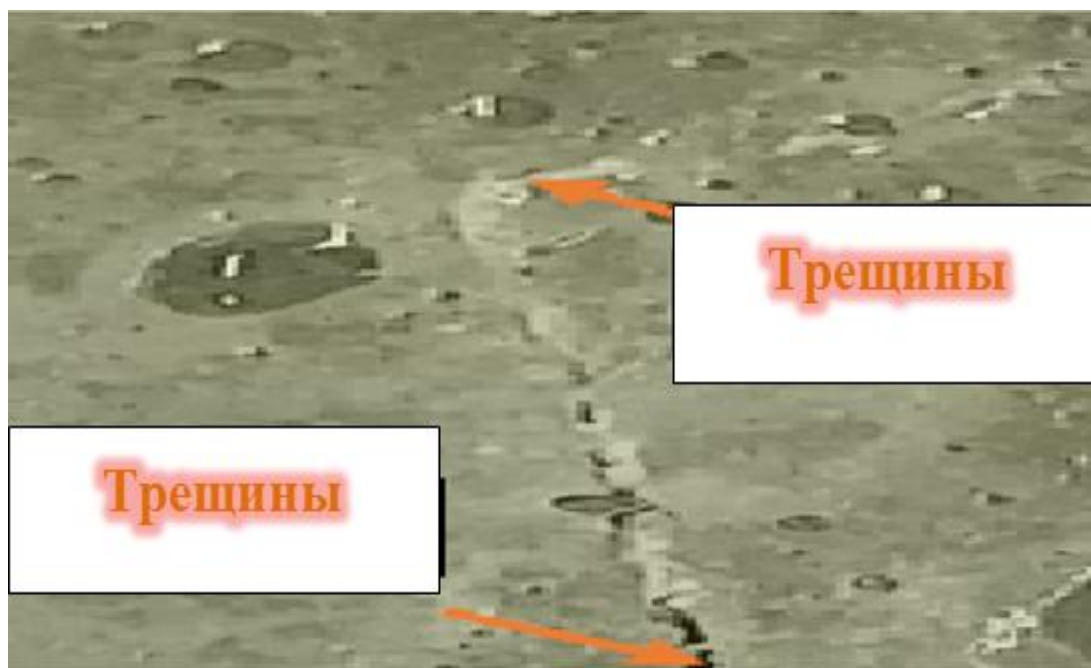


Рисунок 4.16 – Затягивание трещин в образце с инкорпорированными бактериями

Результаты проведенных испытаний на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках приведены в таблице 4.1. Этот эксперимент использовали для оценки способности образцов из цементного раствора восстановить свою прочность и величину прогиба после нанесенного повреждения путем растрескивания. В результате обработки образцов различными видами бактерий их прочность на изгиб восстанавливалась в разной степени.

Согласно приведенным в табл. 4.1 данным, восстановление прочности выражается как процент от регенерированной прочности самовосстановленного поврежденного образца по сравнению с прочностью образца без разрушений. Контрольные образцы через 8 месяцев после повреждения восстанавливали примерно 20–23 % от первоначальной прочности на изгиб, тогда как образцы с инкорпорированными бактериями уже через 4 месяца после повреждения восстанавливали 41–48 % прочности, а через 8 месяцев – примерно 49–59 %.

Таблица 4.1 – Восстановление прочности на изгиб образца из фиброармированного цементного раствора вследствие процесса самовосстановления

Образец	Среднее значение максимальной нагрузки, кН				Восстановленная прочность, %	
	Неповрежденный образец		Растресканный образец после восстановления			
	4 месяца	8 месяцев	4 месяца	8 месяцев	4 месяца	8 месяцев
Пемза + питат. в-ва	8,33	7,00	1,72	1,69	20,6	23,9
Цеолит + питат. в-ва	8,01	7,32	1,75	1,71	21,9	23,4
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	9,50	8,50	4,55	5,00	47,9	58,8
<i>B. subtilis</i> + цеолит	6,28	6,87	3,06	3,87	48,8	56,3
<i>S. ureae</i> + цеолит	6,04	6,99	2,72	3,58	45,1	51,2
<i>S. pasteurii</i> + пемза	9,00	9,50	3,82	5,50	46,6	57,9
<i>B. subtilis</i> + пемза	7,66	7,22	3,37	3,98	44,0	55,1
<i>S. ureae</i> + пемза	7,60	7,31	3,22	3,60	41,3	49,2

Отмечено значительное уменьшение восстановления прочности образцов, обработанных бактериями после 4 месяцев, а у контрольного образца оно было пренебрежимо малым. Следовательно, в течение первых 4 месяцев залечивание происходило более интенсивно. Причина может заключаться в том, что обитающие в более глубоких слоях цементного раствора бактерии могут не получать достаточного количества влаги и кислорода вследствие образования тонкого слоя карбоната кальция на внутренних стенках трещины. Кроме того, как и следовало ожидать, обнаружили, что бактерии видов *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* обеспечили большее восстановление прочности – соответственно 59 и 56 %, чем бактерии *Sporosarcina ureae* (49 %), что может быть связано с их меньшей восстанавливающей способностью по сравнению с двумя другими видами. Мы установили, что тип материала-носителя, а именно цеолит или пемза, не оказывает большого влияния на восстанавливающий потенциал бактерий. Однако в конечном счете такой тип восстановления мог бы способствовать увеличению срока службы материала вследствие продления времени его эксплуатации до разрушения.

В таблице 4.2 приведены данные о величине прогиба через 4 и 8 месяцев восстановления. Мы определили, что после 4 месяцев восстановления данный показатель составляет максимум 68,42 % для образца, содержащего *S. pasteurii* и пемзу, за ним следует образец, содержащий *B. subtilis* и пемзу (62 %). Восстановление данного параметра у образцов без бактерий составило 31–37 %. Это подтверждает эффект самовосстановления образца с добавлением бактерий. Самый большой процент восстановления (73 %) наблюдали в образце, содержащем бактерии *B. subtilis* и пемзу, через 8 месяцев. В то же время для образца с бактериями вида *S. pasteurii* не наблюдали очевидного восстановления величины прогиба в период с 4 до 8 месяцев.

Таблица 4.2– Регенерация величины прогиба образца из фиброармированного цементного раствора вследствие процесса самовосстановления

Образец	Прогиб в средней точке пролета неповрежденного образца, мм		Прогиб в средней точке пролета растрескавшегося образца после восстановления, мм		Восстановленная величина прогиба, %	
	4 месяца	8 месяцев	4 месяца	8 месяцев	4 месяца	8 месяцев
Пемза + питат. в-ва	0,84	0,91	0,26	0,30	30,95	32,97
Цеолит + пит. в-ва	0,82	0,79	0,30	0,28	36,59	35,44
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,80	0,85	0,50	0,56	62,50	65,88
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,81	0,79	0,49	0,53	60,49	67,09
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,79	0,84	0,41	0,46	51,90	54,76
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,76	0,80	0,52	0,53	68,42	66,25
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,79	0,74	0,49	0,54	62,03	72,97
<i>S.ureae</i> +пемза	0,73	0,85	0,36	0,42	49,32	49,41

В таблице 4.3 представлены значения ударной вязкости при изгибе (рассчитанные как площадь под кривыми нагрузка–прогиб), восстановленные после самозалечивания всех образцов, обработанных бактериями, в сравнении с неповрежденными образцами. Видно, что восстановление ударной вязкости при изгибе содержащих бактерии образцов находилось в диапазоне 41–55 %, тогда как этот показатель у образцов без бактерий, содержащих пемзу и цеолит + питательные вещества, после 4 месяцев восстановле-

ния составлял 26 %. Показано, что восстановление этого параметра после 8 месяцев регенерации образцов, обработанных бактериями, было выше и находилось в пределах 46–68 %, тогда как улучшения у образца без бактерий не наблюдали – параметр составлял лишь 27–28 % и был почти таким же, как у образцов после 4 месяцев восстановления. Такое различие может быть обусловлено способностью образцов, обработанных бактериями, к самовосстановлению. Частичное заполнение трещин кристаллами карбоната кальция может в определенной степени улучшить ударную вязкость растрескавшегося образца. Наибольший процент восстановления наблюдали у образца, содержащего цеолит + *S. pasteurii* (68 %), затем следовал образец, содержащий пемзу + *S. pasteurii* (66 %). Бактерии вида *B. subtilis* также продемонстрировали хорошую восстанавливающую способность (около 63 %), в то время как обработанный бактериями *S. ureae* образец показал худшие результаты по сравнению с образцами с двумя другими бактериальными видами.

Таблица 4.3 – Восстановление ударной вязкости при изгибе образца из фиброармированного цементного раствора вследствие процесса самозалечивания

Образец	Ударная вязкость при изгибе, кН·мм			Значение ударной вязкости при изгибе после восстановления, %	
	Неповрежденный образец	После восстановления		4 месяца	8 месяцев
		4 месяца	8 месяцев		
Пемза + питат.в-ва	3,79	1,001	1,016	26,41	26,81
Цеолит + питат.в-ва	3,85	1,010	1,110	26,23	28,83
Цеолит + <i>S.pasteurii</i>	3,91	2,120	2,660	54,22	68,03
Цеолит + <i>B.subtilis</i>	3,12	1,560	1,940	50,00	62,18
Цеолит + <i>S.ureae</i>	3,18	1,440	1,720	45,28	54,09
Пемза + <i>S.pasteurii</i>	3,89	2,020	2,550	51,93	65,55
Пемза + <i>B.subtilis</i>	3,47	1,670	2,080	48,13	59,94
Пемза + <i>S.ureae</i>	3,25	1,330	1,500	40,92	46,15

Кривые зависимости напряжения при изгибе от величины прогиба для образцов из фиброармированного цементного раствора, включая нагруженные до разрушения неповрежденные образцы и повторно нагруженные поврежденные образцы после 4 месяцев восстановления, приведены на рисунке 4.17. На графике присутствуют кривые для нагруженных до разрушения исходных образцов и кривые повторного нагружения поврежденных образцов

без бактерий, но с цеолитом (1 – контрольный образец), с бактериями *S. ureae* и цеолитом (2), с бактериями *B. subtilis* и цеолитом (3) и с бактериями *S. pasteurii* и цеолитом (4). Из рисунка 4.38 видно, что напряжение при изгибе повторно нагруженного образца без бактерий, но с цеолитом очень мало (2,8 МПа) по сравнению с образцом без бактерий (12 МПа). Вместе с тем этот показатель при повторном нагружении образцов с *S. pasteurii* и цеолитом (6,1 МПа), *B. subtilis* и цеолитом (5,5 МПа) и *S. ureae* и цеолитом (4,7 МПа) был выше по сравнению с неповрежденным образцом (приблизительно от 8 до 11 МПа). Эти данные подтверждают наличие эффекта самовосстановления в образцах, содержащих бактерии. Очевидно, что их включение обеспечивало частичное восстановление первоначальной прочности.

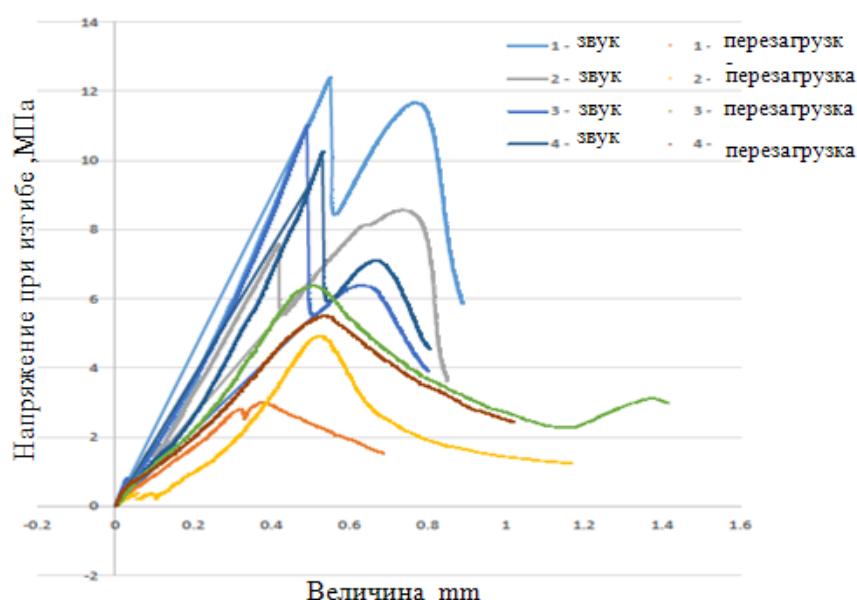


Рисунок 4.17 – Кривые зависимости напряжения при изгибе от величины прогиба для образцов из фиброармированного цементного раствора, включая нагруженные до разрушения исходные образцы и повторно нагруженные поврежденные образцы после 4 месяцев восстановления

4.5.4. Количественная оценка самовосстановления, основанная на скорости ультразвукового импульса

Результаты измерения UPV, выполненные до нагружения, после нагружения до разрушения и после восстановления приведены, в таблице 4.4. Из представленных данных следует, что у контрольного образца увеличение скорости ультразвукового импульса через 8 месяцев восстановления составляло 51

м/с, тогда как у образца, содержащего питательные вещества и пемзу, – 84 м/с, а у образца, содержащего питательные вещества и цеолит, – 75 м/с. Увеличение UPV у образца с *S. pasteurii* составило 401 м/с, с *B. subtilis* – 372 м/с и с *S. ureae* – 300 м/с, что указывает на эффективность процесса самовосстановления в образцах с бактериями. Мы установили, что разница в значениях UPV для тех же бактерий, но иммобилизованных в различных материалах-носителях, ничтожно мала (около 20 м/с).

Таблица 4.4 – Результаты измерения UPV, выполненного перед нагружением, после нагружения и после восстановления в течение разных периодов

Образец	Значение UPV перед растрескиванием, м/с	Значение UPV сразу после растрескивания, м/с	Значение UPV после восстановления, м/с		
			4 месяца	6 месяцев	8 месяцев
Контрольный образец	3 822	3 502	3 511	3 552	3 553
Питат.в-ва + пемза	3 928	3 628	3 649	3 710	3 712
Питат.в-ва + цеолит	3 848	3 548	3 566	3 618	3 623
Цеолит + <i>S. pasteurii</i>	3 996	3 685	3 793	4 063	4 086
Цеолит + <i>B. subtilis</i>	3 866	3 544	3 640	3 901	3 923
Цеолит + <i>S. ureae</i>	3 887	3 628	3 718	3 912	3 919
Пемза + <i>S. pasteurii</i>	4 082	3 732	3 831	4 127	4 152
Пемза + <i>B. subtilis</i>	3 964	3 634	3 728	3 986	4 006
Пемза + <i>S. ureae</i>	3 948	3 644	3 733	3 928	3 934

На рисунке 4.18 показаны изменения значений UPV через 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 месяцев восстановления. Их увеличение свидетельствует об эффективности восстановления. Из графика видно, что у контрольного образца и образцов, содержащих питательные вещества и пемзу, а также питательные вещества и цеолит, рост значений UPV незначителен по сравнению с образцами, обработанными бактериями. Наибольшее увеличение этого показателя наблюдалось у образцов с бактериями *S. pasteurii*, иммобилизованными в пемзе, и с бактериями *S. pasteurii*, иммобилизованными в цеолите. Изначально (до восстановления в течение 2 месяцев) в образце с *B. subtilis* + пемза

наблюдался более высокий прирост UPV, чем в образце с *S. pasteurii* + цеолит. Однако после 2 месяцев восстановления значение UPV в образце с *S. pasteurii* + цеолит повысилось. В образцах с бактериями *S. ureae* этот показатель оставался менее значительным, чем в образцах с двумя другими бактериальными видами. Из этих данных следует, что бактерии вида *S. pasteurii* обладают лучшим свойством восстановления в условиях более длительной регенерации. В первые месяцы (до 5-го) UPV демонстрирует постепенную тенденцию к повышению, затем она слегка выравнивается.

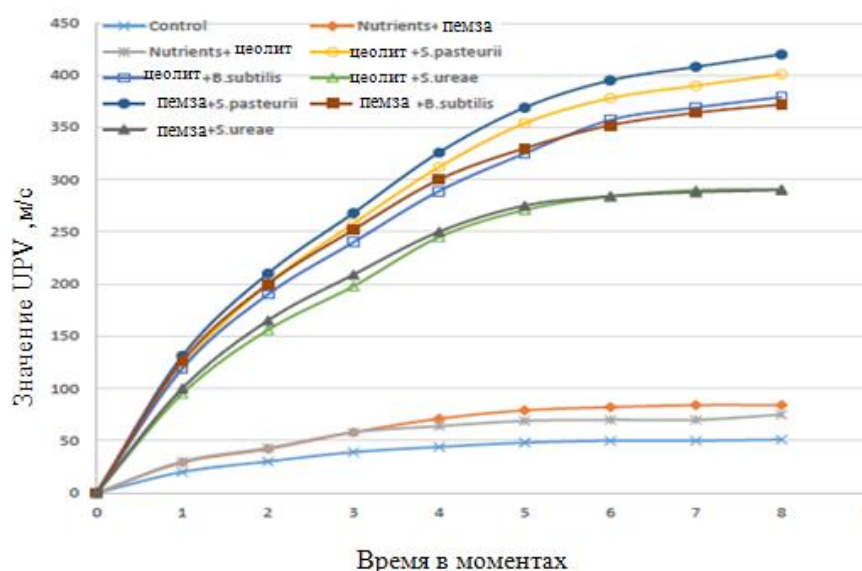


Рисунок 4.18 – Изменение значений UPV со временем

4.5.5 Фотоснимки, наглядно изображающие процесс самовосстановления

На рисунке 4.19 показаны фотографические изображения заживления трещин контрольного и обработанных бактериями образцов после 4 месяцев восстановления. На них видно, что некоторые из более широких трещин частично, а некоторые полностью заполнены бактериями. В контрольном образце заживления трещин не наблюдалось. В образце без бактерий, но содержащем питательные вещества можно заметить на стенках трещины наличие небольшого белого осадка. Он мог возникнуть либо вследствие образования карбонатов, либо из-за поступления лактата кальция. Свойства сформировавшегося материала будут изучены с помощью микроструктурных ис-

следований.

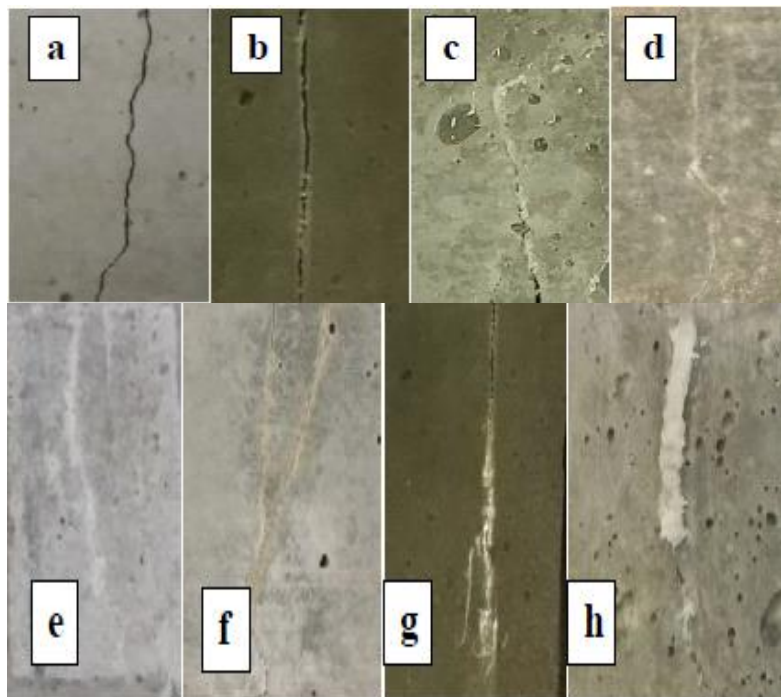


Рисунок 4.19 – Фотоснимки, демонстрирующие затягивание трещин: а – контрольный образец; b – образец без бактерий, но с добавлением питательных веществ; c и d – образцы, обработанные бактериями *B. subtilis*; e и f – образцы, обработанные бактериями *S. ureae*; g и h – образцы, обработанные бактериями *S. pasteurii*

4.5.6 Характеристика процесса самовосстановления, основанная на результатах исследования методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии

4.5.6.1 Исследование поверхности трещин методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии

Образцы из фиброармированного цементного раствора с включением бактерий и без них, исследовали методом SEM после 8 месяцев восстановления. На рисунках 4.20–4.33 показаны полученные методами SEM и EDS снимки продуктов реакции самовосстановления, которые формировались и заполняли трещины. Образцы анализировали методом EDS с целью изучить химическую природу этих продуктов.

На рисунках 4.20 и 4.22 видно, что трещины шириной приблизительно 100 мкм полностью заполнены кристаллами кальцита, которые произвели бак-

терии *Sporosarcina pasteurii*, иммобилизованные в пемзе и в цеолите соответственно. Более тщательное исследование методом SEM показывает наличие в зоне трещины отдельных кристаллов ромбоэдрической формы (см. рисунок 4.24). Помимо этого, на всей поверхности обработанного бактериями образца можно увидеть слой белого осадка. Подобную морфологию кристаллов можно обнаружить при осаждении бактерий вида *Sporosarcina pasteurii* независимо от материала-носителя. Поэтому можно сделать вывод, что его тип не влияет на морфологию осажденных кристаллов.

На рисунках 4.25 и 4.27 видно, что трещина не полностью заполнена иммобилизованными в цеолите и пемзе бактериями вида *Bacillus subtilis* subsp. *Spizizenii*. Однако по всей поверхности наблюдалось образование обильных осадков. Измеренная после растрескивания ширина трещины составляла 0,16 мм. Видно, что в образце, содержащем эти бактерии и цеолит, почти 90 % трещин были заполнены осажденным CaCO_3 . В то же время начальная ширина трещин в образце, содержащем, наряду с этими же бактериями пемзу, составляла около 0,18 мм, и видно, что затянулось почти 75 % трещин. По-видимому, можно полностью залечить трещину, погрузив образец в воду на более длительный период времени. Как и в случае с бактериями *S. pasteurii*, в области трещины также наблюдали ромбоэдрические кристаллы (см. рисунок 4.28).

На рисунке 4.30 видно, что трещины шириной около 70 мкм полностью заполнены кристаллами кальцита, которые выработали иммобилизованные в цеолите бактерии *Sporosarcina ureae*. В этом случае в области трещины также наблюдали отчетливые кристаллы ромбоэдрической формы, однако осажденные кристаллы кальцита были в большей степени рассеяны по сравнению с кристаллами, образованными бактериями *S. pasteurii*. Это означает, что связь между кристаллами может быть слабой. Аналогично результатам, полученным для образцов с двумя другими видами бактерий, независимо от материала-носителя наблюдали одинаковую морфологию осажденных кристаллов.

Метод энергетической дисперсионной спектроскопии позволяет идентифицировать отдельные элементы и определять их относительные доли (ат.%). Применяя этот метод, обычно сначала получают рентгеновский спектр всей области сканирования методом SEM. На оси Y показаны единицы отсчета (количество полученных и обработанных детектором рентгеновских лучей), а на оси X указывается уровень их энергии (в электронвольтах). Данное исследование проводили при 20 кэВ. Анализ всех обработанных бактериями образцов показал, что образовавшиеся осадки состоят из трех основных элементов: С, О и Са (рисунки 4.21, 4.23, 4.24, 4.29 и 4.31). Следовательно, основой минеральных осадков был CaCO_3 . В результате исследования методом SEM обнаружили образование слоя белого цвета на поверхности образца с бактериями. Анализ методом EDS участка поверхности вдали от области трещины (спектр 21 на рисунке 4.21) подтвердил наличие трех основных элементов: С, О и Са. Рассматривая образование более плотного осадка в области трещины, можно заметить, что кристаллы карбоната кальция очень хорошо развивались вблизи ее поверхности. Эти кристаллы имеют четкие и острые края, что свидетельствует о полном их развитии. Большое количество кальция, выявленное в результате анализа методом EDS, подтвердило, что кальцит присутствовал в виде карбоната кальция, образованного вследствие жизнедеятельности микроорганизмов.

На рисунке 4.21 представлены результаты исследования методом EDS двух разных участков на образце, содержащем бактерии *Sporosarcina pasteurii* и пемзу: один – в области трещины (спектр 20), а другой – вдали от нее (спектр 21). В области трещины присутствует большое количество Са (14 %), О (37 %) и С (44 %), что указывает на образование кристаллов CaCO_3 . Аналогичную картину наблюдали и на спектре 21. Это подтверждает вывод из полученных методом SEM результатов, что на поверхности образовался слой осадка. На рисунке 4.23 показаны результаты применения метода EDS на образце, содержащем *Sporosarcina pasteurii* и цеолит. Как и в предыдущем

случае, подтверждено присутствие Ca (21 %), O (48 %) и C (20 %). На рисунке 4.26 показаны результаты применения метода EDS на образце, содержащем *Bacillus subtilis* subsp. *spizizenii* и цеолит. На обоих спектрах наблюдали присутствие аналогичных минералов. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, подтверждают обильный и хорошо сформированный рост кристаллов на обоих спектрах. На рисунке 4.50 приведено SEM-изображение и анализ методом EDS образца, содержащего *Bacillus subtilis* subsp. *spizizenii* и пемзу. SEM-изображение свидетельствует об образовании в области трещины кристаллов, а результаты EDS-анализа указывают на присутствие большого количества Ca, C и O по сравнению с другими минералами.

На рисунке 4.31 изображены результаты исследования методами SEM и EDS образца, содержащего *Sporosarcina ureae* и цеолит. И в этом случае образовалось меньше кристаллов, чем на образцах с другими бактериями. Однако анализ методом EDS показывает высокий процент присутствия Ca, O и C по сравнению с другими минералами.

Исследование методом SEM контрольного образца, не содержащего ни бактерий, ни питательных веществ, не показало признаков роста кристаллов (рисунок 4.32). Хотя на поверхности и вдоль стенок трещин в образцах без бактерий, но с питательными веществами образовывалось небольшое количество белых кристаллов, слой осадка не был столь плотный, как в образцах, обработанных бактериями. Помимо этого, отсутствовало большое количество закрытых трещин в образцах, включающих питательные вещества и пемзу или питательные вещества и цеолит. Образование кристаллов в образцах, содержащих только питательные вещества, может быть обусловлено двумя типами реакций. Первый из них – образование карбонатов, а второй обусловлен присутствием лактата кальция, который при взаимодействии с карбонат-ионами образует карбонат кальция.

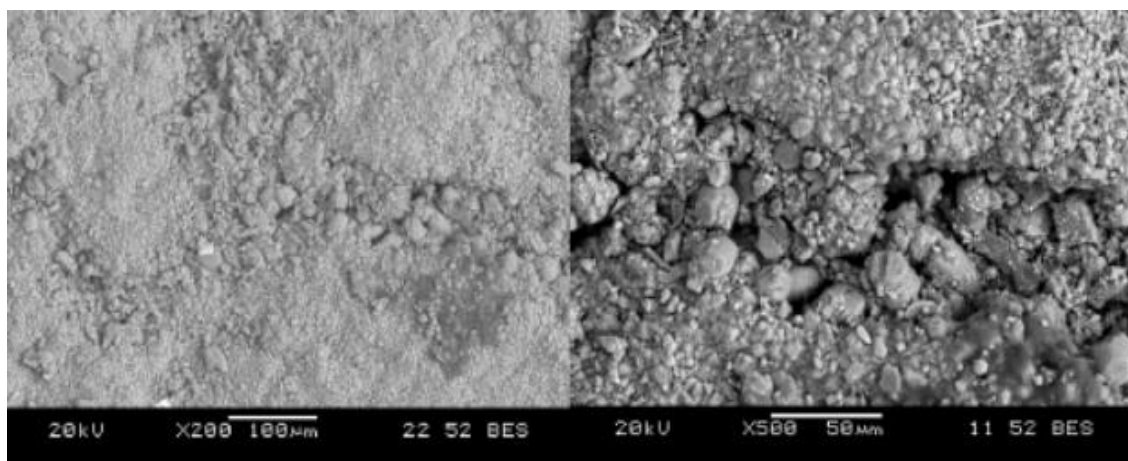


Рисунок 4.20 – Изображение растрескавшихся образцов, содержащих бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* и пемзу, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

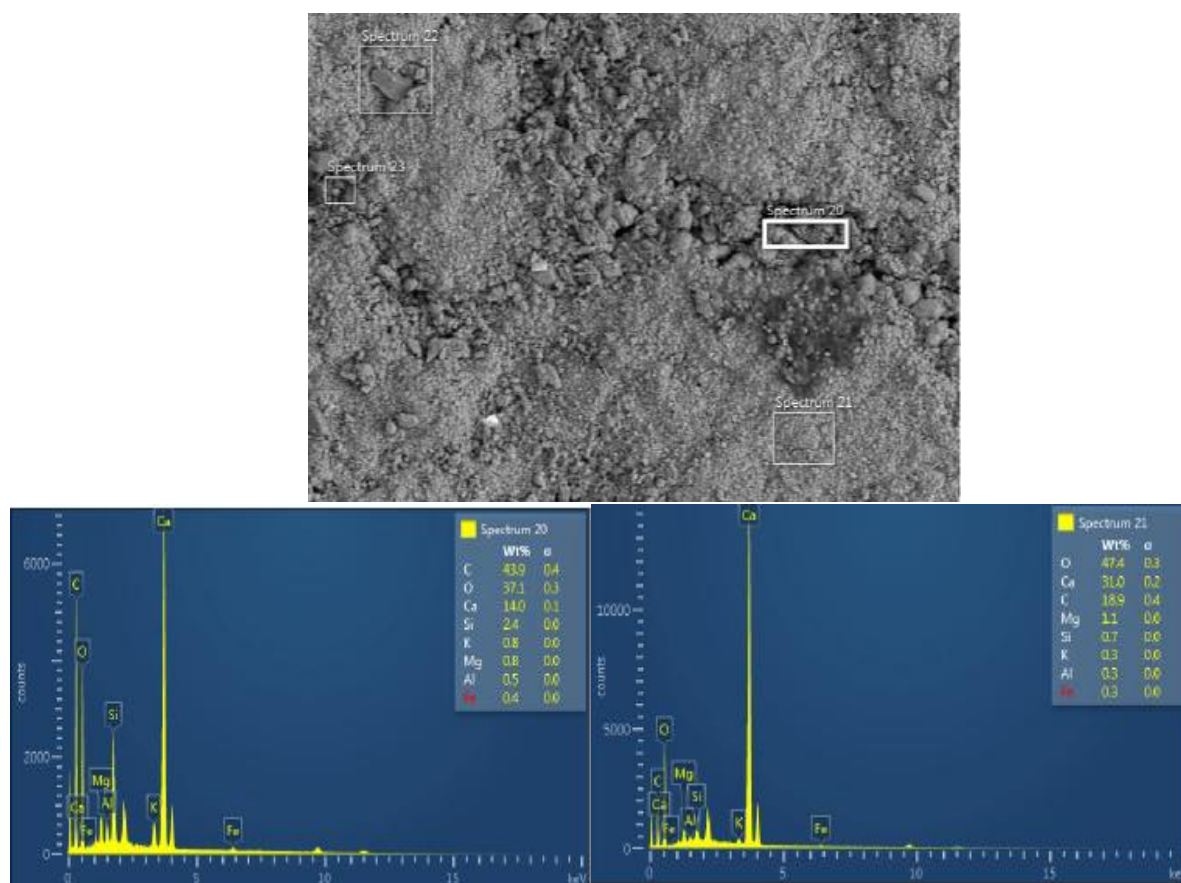


Рисунок 4.21 – EDS-анализ образца, содержащего бактерии *S. pasteurii* и пемзу

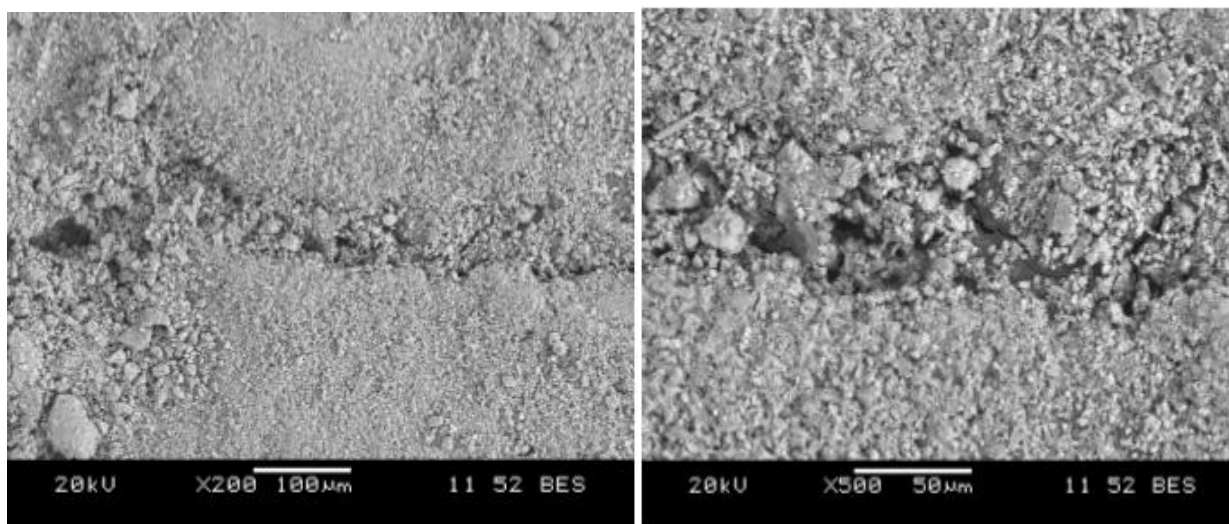


Рисунок 4.22 –Изображение растресканных образцов, содержащих бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* и цеолит, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

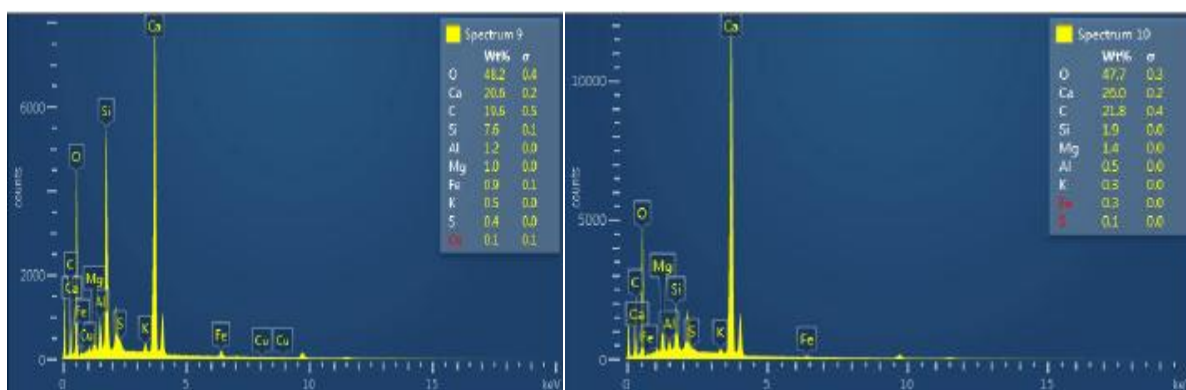
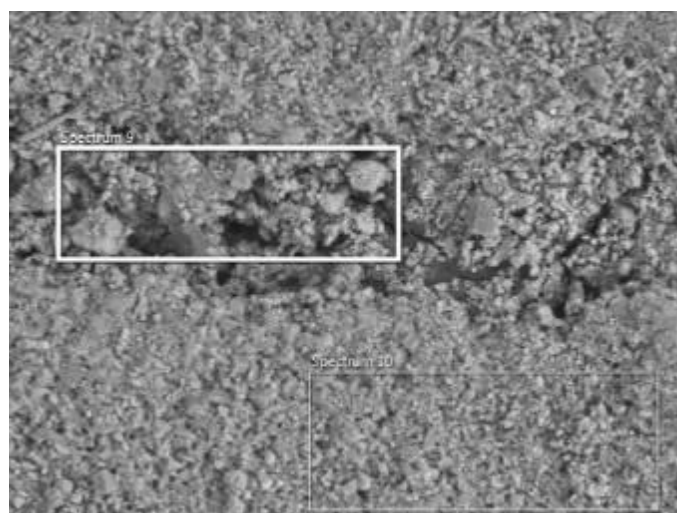


Рисунок 4.23 –EDS-анализ образца, содержащего бактерии *S.pasteurii* и цеолит

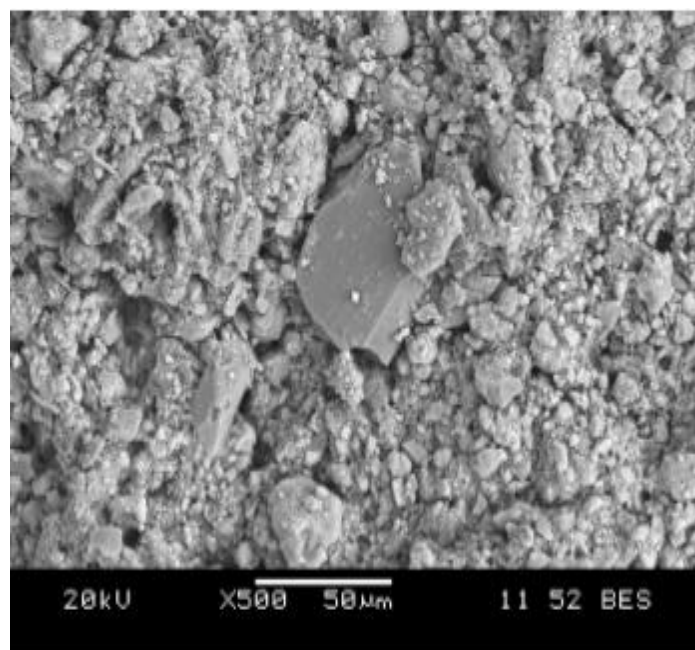


Рисунок 4.24 –Изображение кристаллов CaCO_3 , образованных бактериями *S.pasteurii*, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

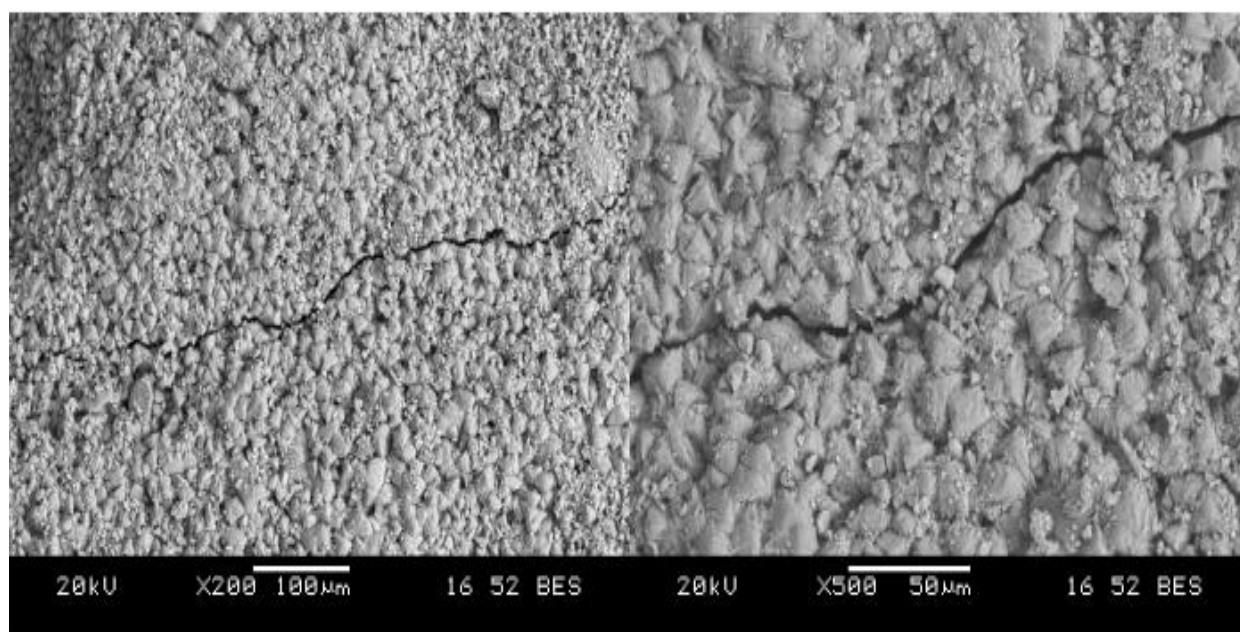


Рисунок 4.25 – Изображение растрескавшихся образцов, содержащих бактерии *B. subtilis* subsp. *Spizizenii* и цеолит, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

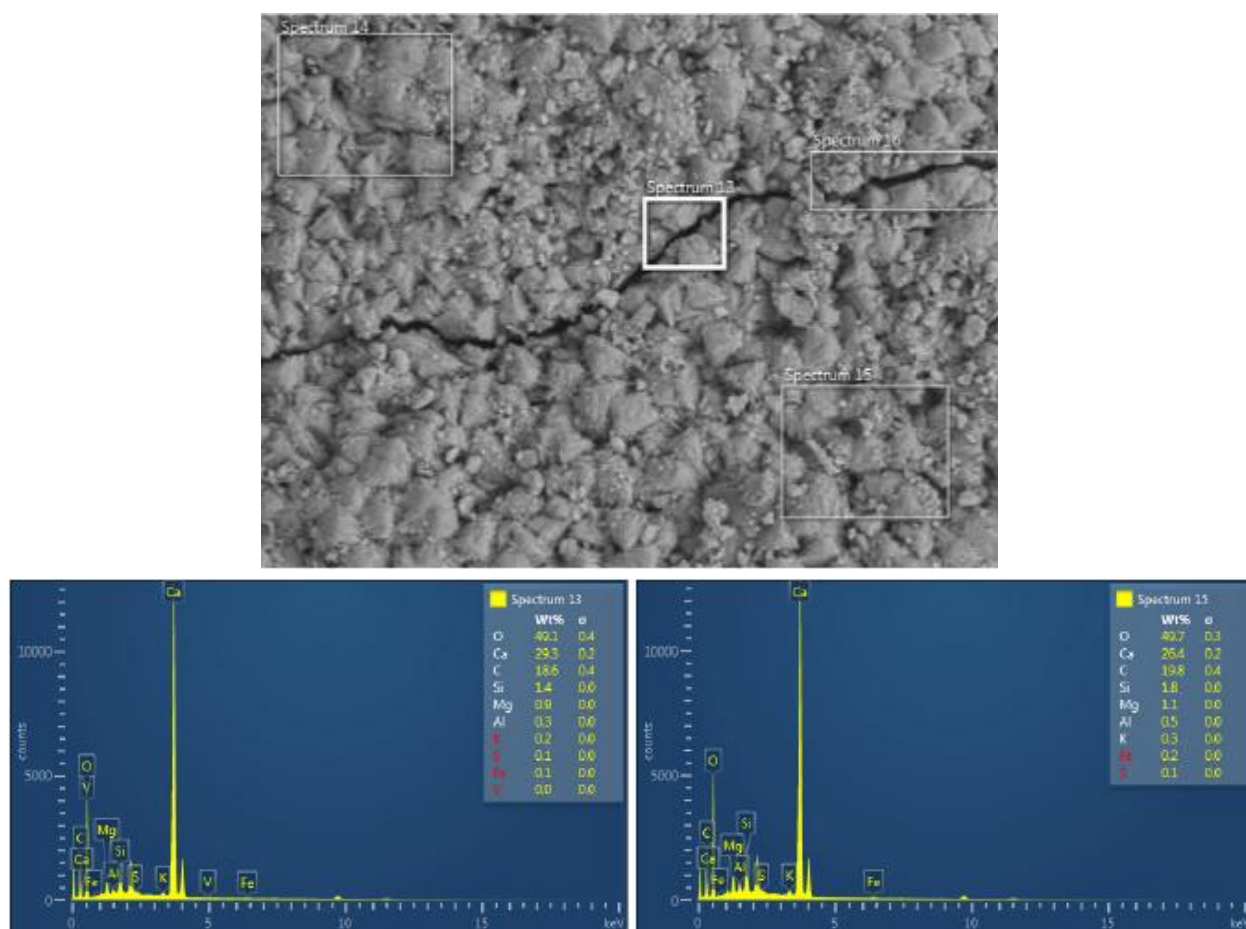


Рисунок 4.26– EDS-анализ образца, содержащего бактерии *B. subtilis* subsp. *Spizizenii* и цеолит

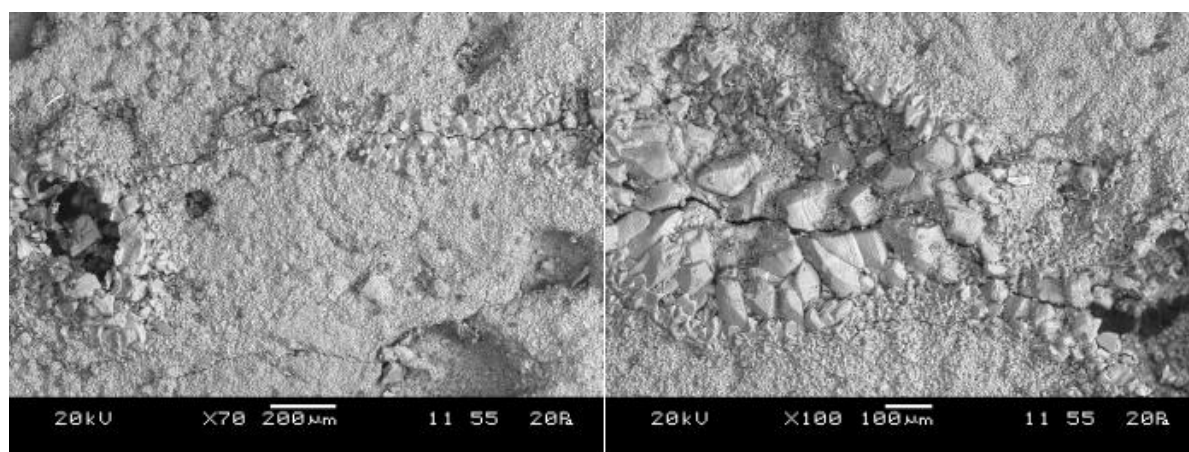


Рисунок 4.27 – Изображение растресканных образцов, содержащих бактерии *B. subtilis* subsp. *Spizizenii* и пемзу, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

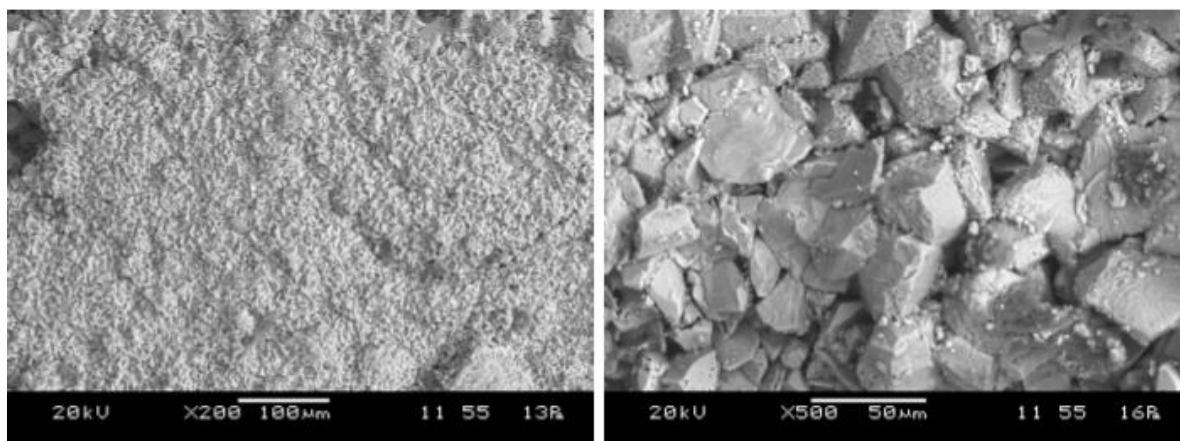


Рисунок 4.28 – Изображение кристаллов CaCO_3 , образованных бактериями *B. subtilis subsp. Spizizenii* (слева – плотное образование кристаллов, справа – больший масштаб), полученное с помощью растрового электронного микроскопа

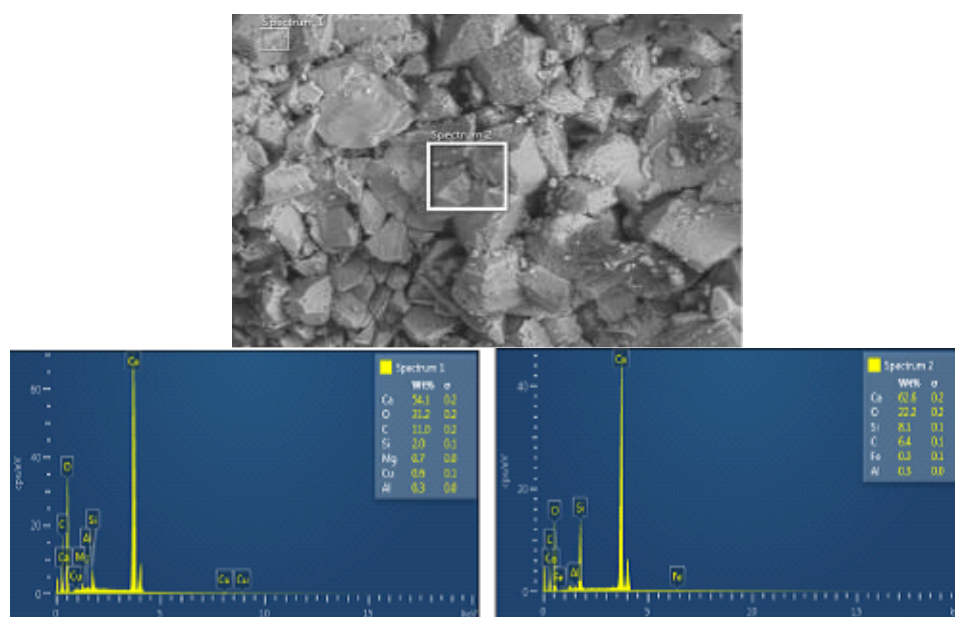


Рисунок 4.29 – EDS-анализ образца, содержащего бактерии *B. subtilis subsp. Spizizenii* и пемзу

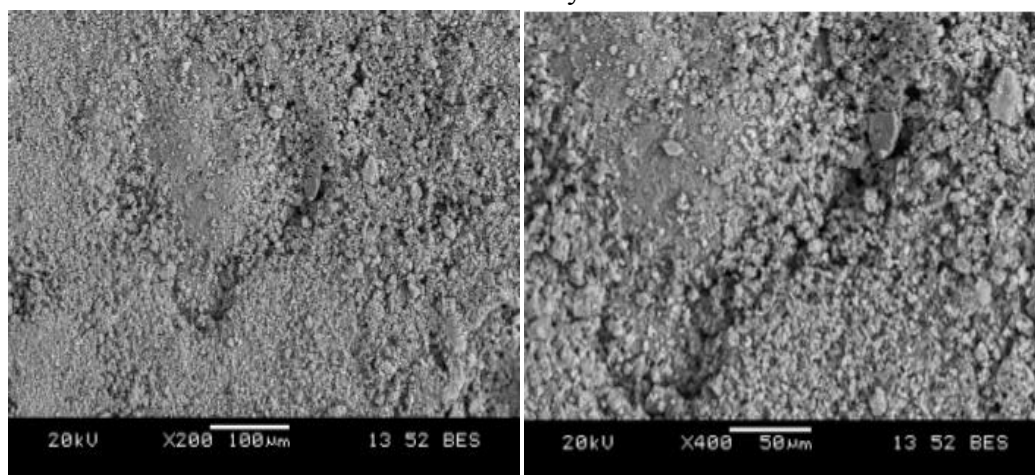


Рисунок 4.30 – Изображение растрескавшихся образцов, содержащих бактерии *S. ureae* и цеолит, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

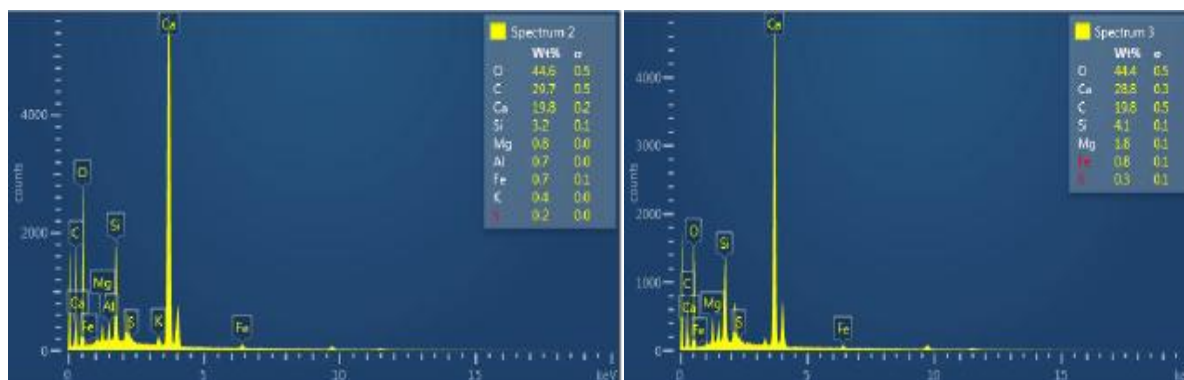


Рисунок 4.31 – EDS-анализ образца, содержащего бактерии *S. ureae* и цеолит

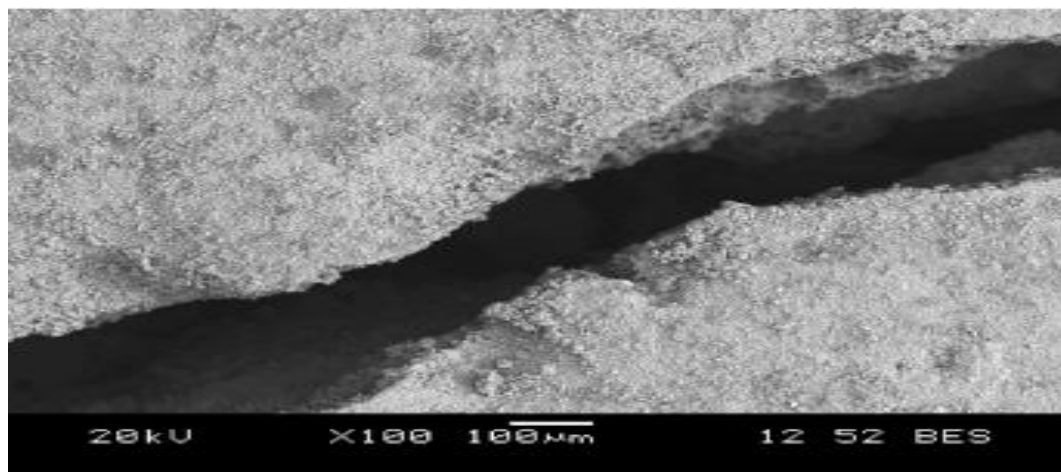


Рисунок 4.32 – Изображение контрольного образца с отсутствием следов восстановления, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

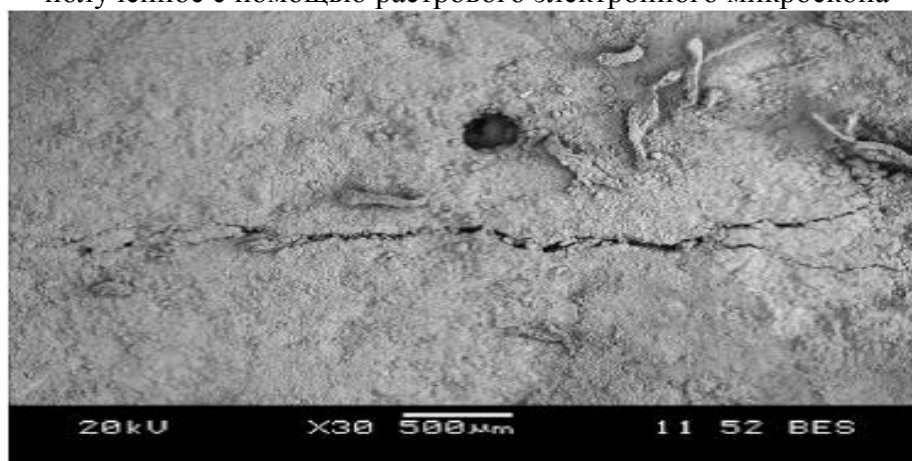


Рисунок 4.33 – Изображение образца, содержащего питательные вещества и пемзу, с менее заметными следами восстановления, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

4.5.6.2 Анализ внутренней области трещины методом растровой электронной микроскопии

Мы выяснили, что осаждение кальцита во внутренней области трещины значительно сократилось. Небольшое количество его кристаллов видно на об-

разце, содержащем бактерии *Sporosarcina pasteurii* (рисунок 4.34), и на образце, с бактериями *Bacillus subtilis* subsp. *Spizizenii* (рисунок 4.35), однако эти кристаллы рассеяны по поверхности. На рисунке 4.36 видно, что на образце с бактериями вида *Sporosarcina ureae* образовалось ничтожно малое количество кристаллов кальцита.

При исследовании прозрачных шлифов образцов с инкорпорированными бактериями мы выяснили, что трещины, которые казались полностью закрытыми на поверхности, фактически были открыты во внутренней области. Причина этого может быть связана с необходимостью для жизнедеятельности бактерий кислорода и воды, которые в большей степени доступны на поверхности, чем внутри матрицы. Поскольку доступ в трещину блокируется образованным CaCO_3 , проникновение воды, CO_2 и кислорода, необходимых для активирования бактерий и переработки ими лактата кальция в CaCO_3 , существенно затрудняется. Тем не менее такое поверхностное покрытие может предотвратить попадание в матрицу агрессивных химических веществ и таким образом повысить срок службы материала.

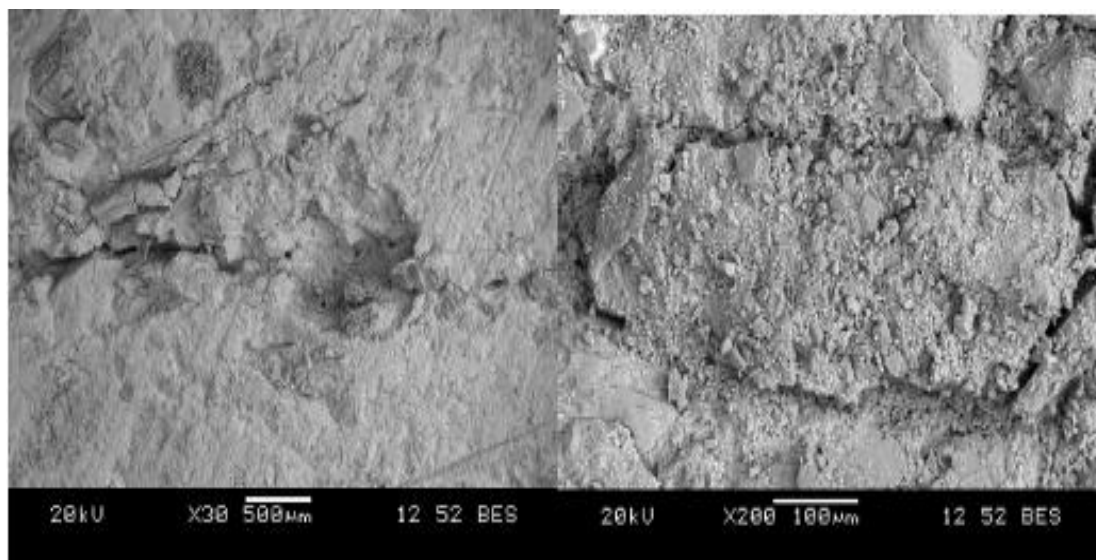


Рисунок 4.34 – Изучение прозрачного шлифа для отслеживания процесса залечивания внутренней области трещины (цементный раствор, содержащий бактерии *S. pasteurii*)

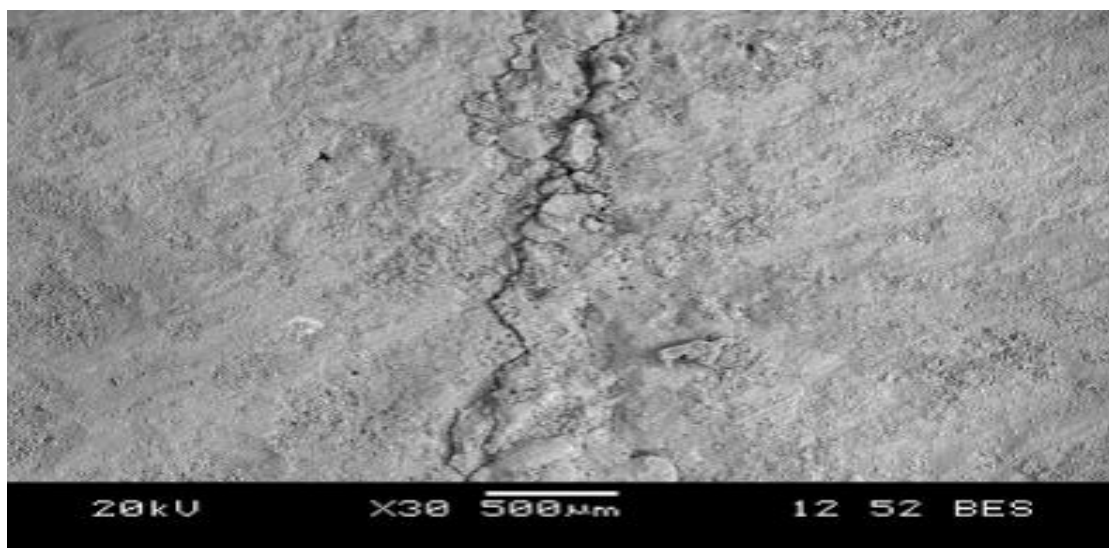


Рисунок 4.35 – Изучение прозрачного шлифа для отслеживания процесса залечивания внутренней области трещины (цементный раствор, содержащий бактерии *B. subtilis* subsp. *Spizizenii*)

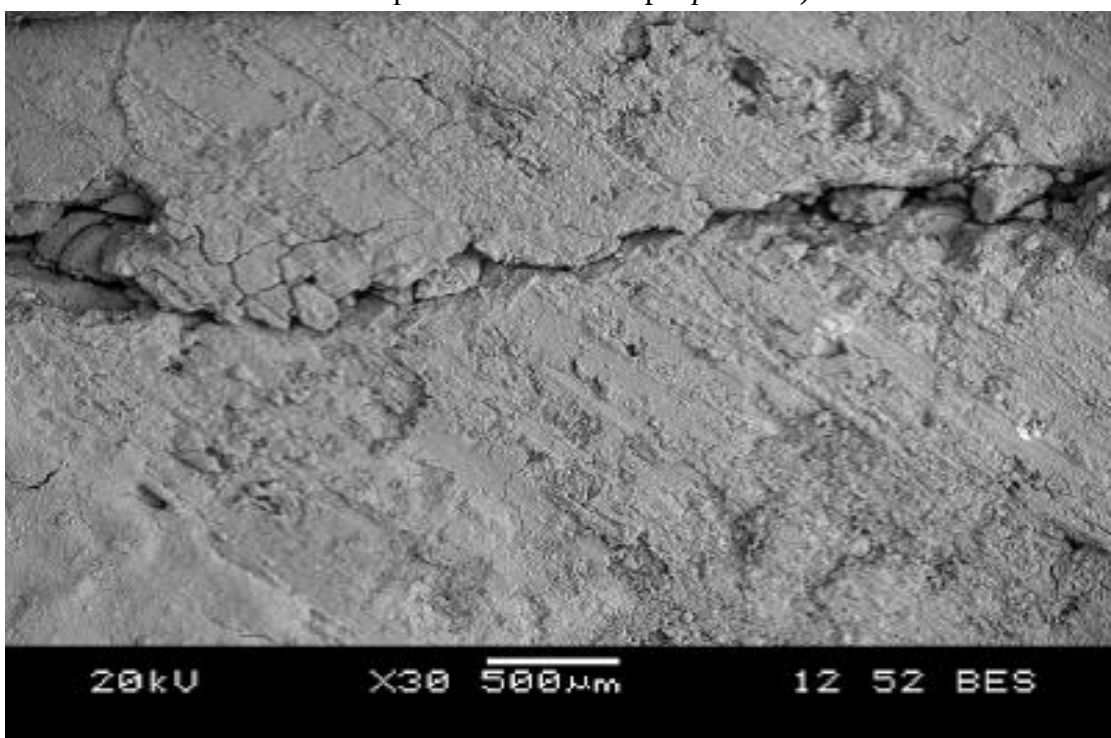


Рисунок 4.36 – Изучение прозрачного шлифа для отслеживания процесса залечивания внутренней области трещины (цементный раствор, содержащий бактерии *S. ureae*)

4.5.6.3 Свойства микроструктуры матрицы обычного цементного раствора с содержанием бактерий и без них

На рисунках 4.37 и 4.38 показана микроструктура матрицы цементного раствора для образцов, содержащих бактерии и без них соответственно после 8 месяцев восстановления в воде. У образца с бактериями наблюдалось зна-

чительное укрепление гидратированной структуры матрицы (рисунок 4.37). Видно, что поры почти полностью заполнены белыми кристаллами. Зато в образце, не содержащем бактерий, наблюдали слишком много пор.

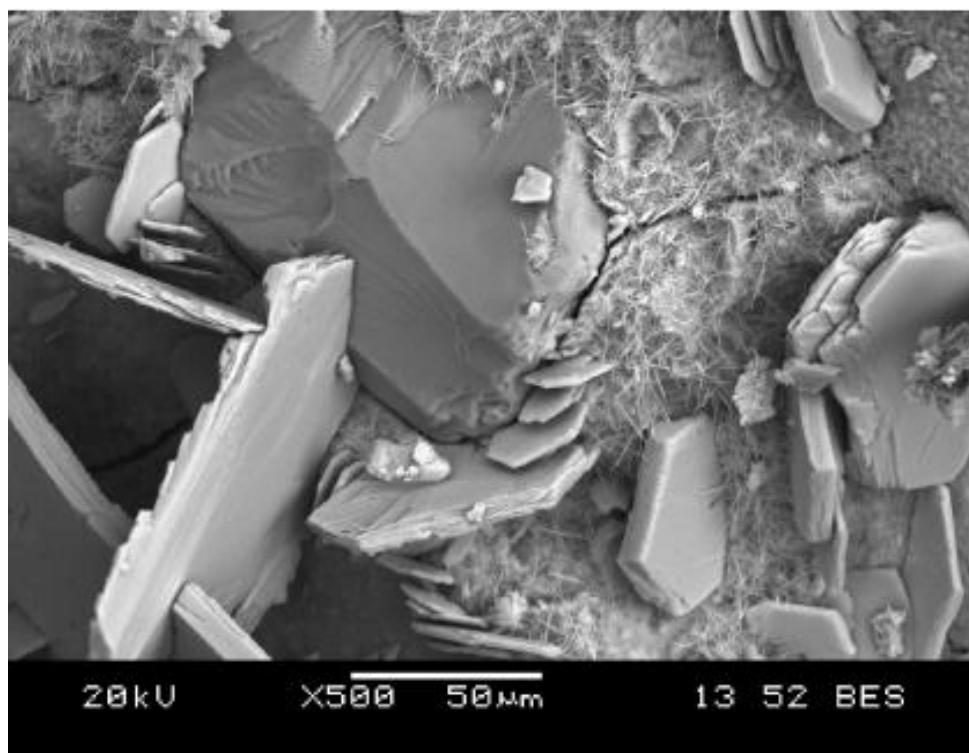


Рисунок 4.37 – Микроструктура матрицы цементного раствора, содержащего бактерии и питательные вещества

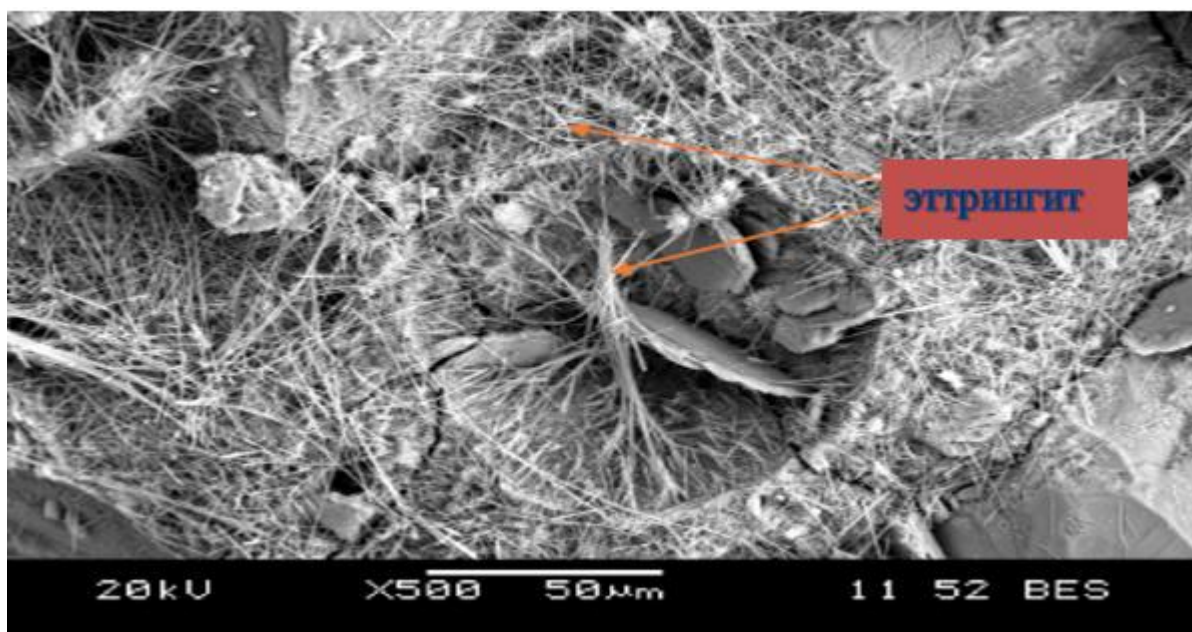


Рисунок 4.38 – Микроструктура матрицы цементного раствора без бактерий, но содержащего питательные вещества

Поскольку образцы погружали в воду на длительное время, в матрице без бактерий наблюдали большое количество игольчатых кристаллов, подобных кристаллам этtringита.

4.5.7 Исследование образцов цементного раствора методом рентгеноструктурного анализа

Выполнен рентгеноструктурный анализ образцов цементного раствора, содержащих бактерии и без них, с целью подтверждения предположения, что залечивание трещин происходило благодаря образованию осадка карбоната кальция. По существу, XRD-анализ проводили для определения природы кристаллических материалов, образующихся в осажденном слое. На рисунках 4.39–4.47 показаны результаты XRD-анализа 9 различных смесей фиброармированного цементного раствора. В образцах, содержащих бактерии, кристаллические фазы, образованные на растрескавшейся поверхности, являлись кальцитом. Результаты рентгеноструктурного анализа также подтвердили наличие в спектрах всех образцов из цементного раствора, содержащих бактерии, максимальное количество пиков кальцита. Однако в контрольном образце (см. рисунок 4.39) и образцах, содержащих питательные вещества и пемзу (см. рисунок 4.40), а также питательные вещества и цеолит (см. рисунок 4.41), большая часть пиков соответствовала двуокиси кремния и кварцу, при этом в спектрах двух последних образцов наблюдали ограниченное количество пиков кальцита.

Полученные рентгеновские спектры проанализировали с целью выявления образца, в спектре которого наблюдалось максимальное количество пиков кальцита. Таковым оказался образец с инкорпорированными бактериями вида *Sporosarcina pasteurii* (см. рисунки 4.42 и 4.43). На рисунках 4.44 и 4.66 соответственно приведены рентгеновские спектры образцов с инкорпорированными в пемзу и цеолит бактериями *Bacillus subtilis*. В этих спектрах можно наблюдать отдельные высокие пики кальцита. Аналогичные результа-

ты получили на рентгеновских спектрах образцов с инкорпорированными в пемзу и цеолит бактериями *Sporosarcina ureae* (см. рисунки 4.46 и 4.47). В рентгеновском спектре кристаллического порошка из образца, содержащего инкорпорированные бактерии, присутствовали некоторые дополнительные пики по сравнению со спектрами образцов без бактерий, но с добавлением питательных веществ и цеолита или питательных веществ и пемзы.

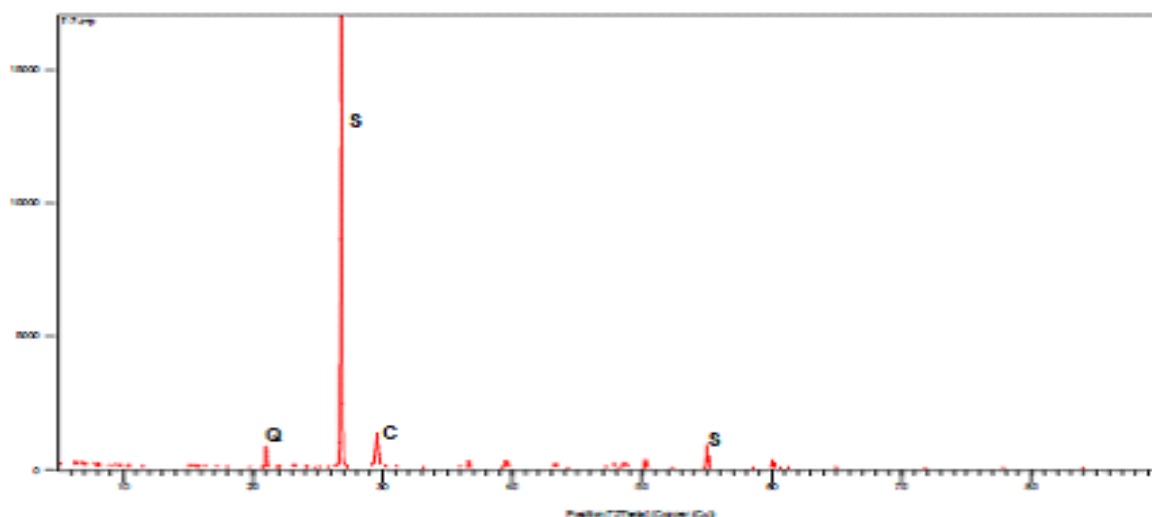


Рисунок 4.39 – XRD-анализ контрольного образца (без добавления бактерий и питательных веществ) (C – кальцит, а S – силикагель/кварц)

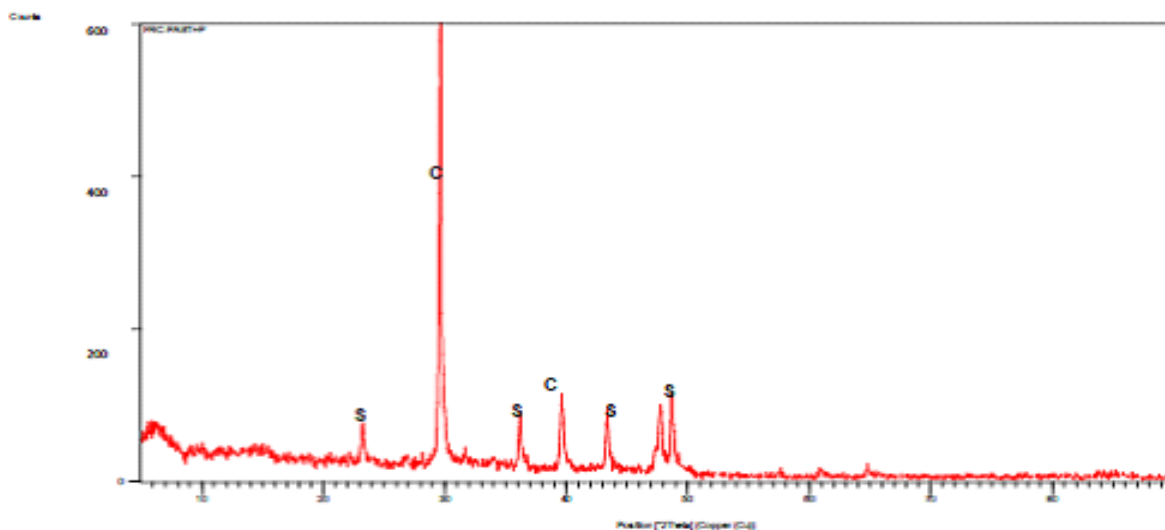


Рисунок 4.40 – XRD-анализ цементного раствора без бактерий, но с добавлением пемзы

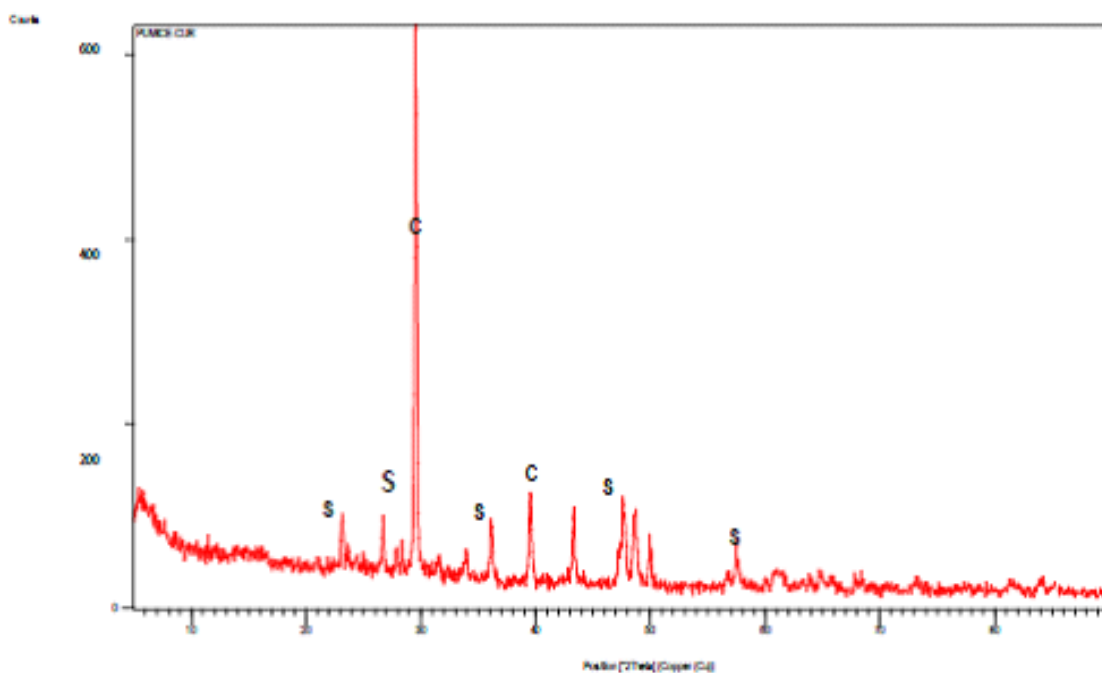


Рисунок 4.41 – XRD-анализ цементного раствора без бактерий, но с добавлением цеолита

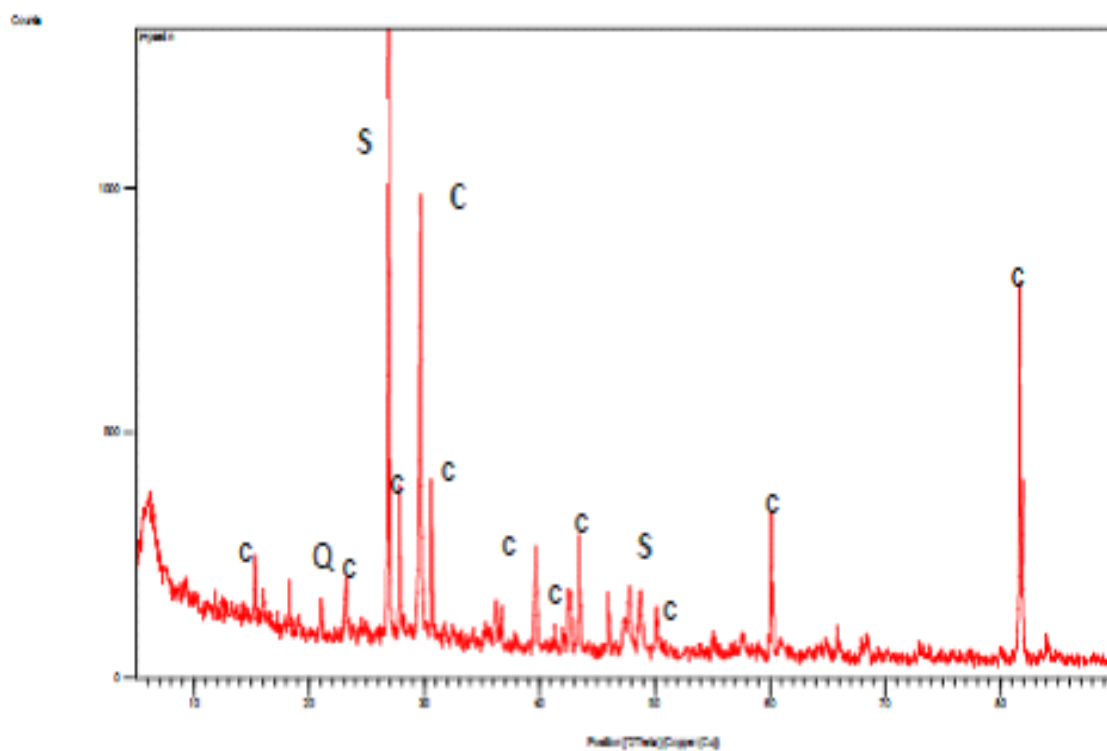


Рисунок 4.42 – XRD-анализ цементного раствора, содержащего бактерии *S. pasteurii* и пемзу

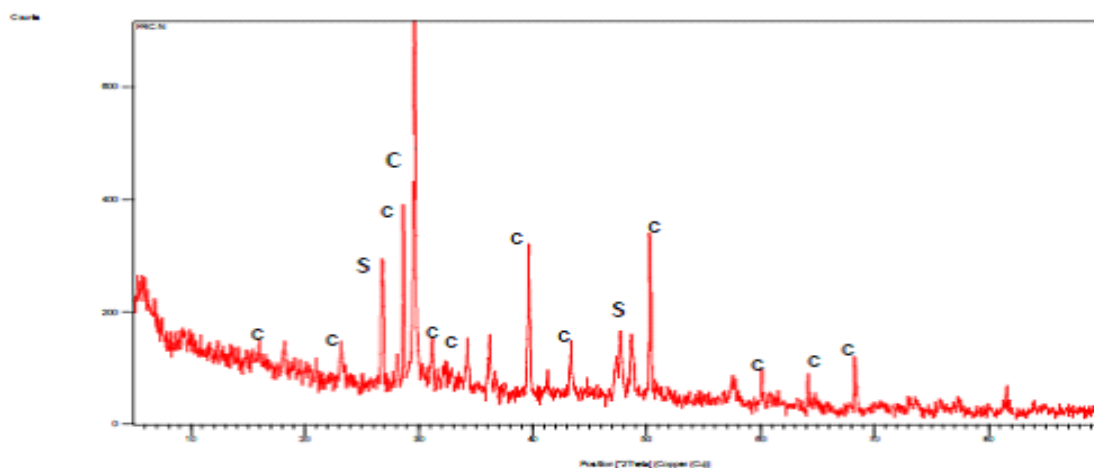


Рисунок 4.43 – XRD-анализ цементного раствора, содержащего бактерии *S. pasteurii* и цеолит

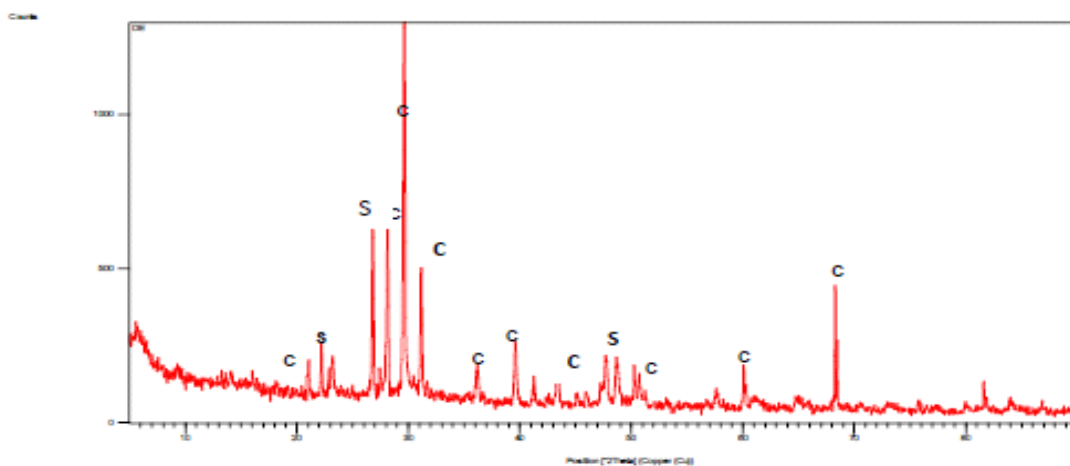


Рисунок 4.44 – XRD-анализ цементного раствора, содержащего бактерии *B. subtilis* и пемзу

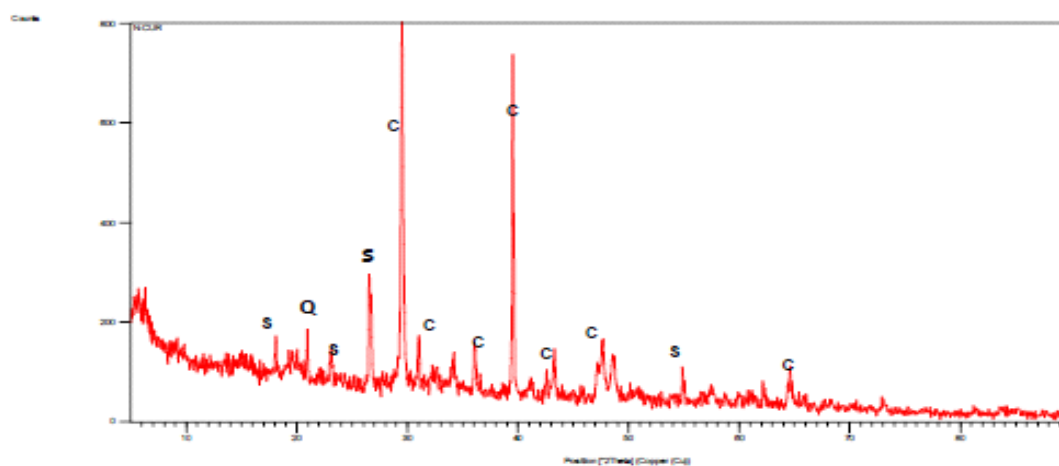


Рисунок 4.45 – XRD-анализ цементного раствора, содержащего бактерии *B. subtilis* и цеолит

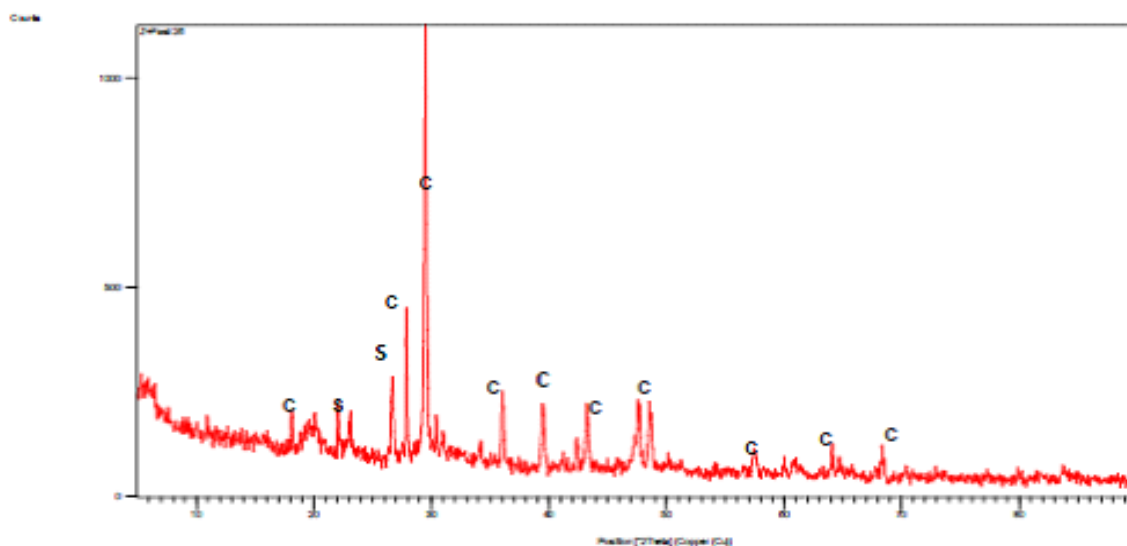


Рисунок 4.46 – Рентгеноструктурный анализ цементного раствора, содержащего бактерии *S. ureae* и пемзу

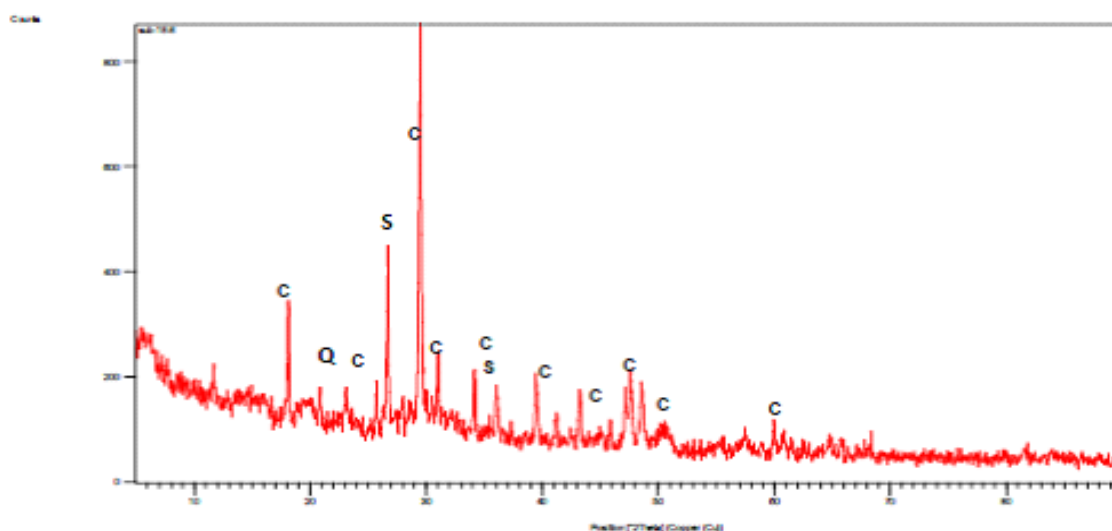


Рисунок 4.47 – XRD-анализ цементного раствора, содержащего бактерии *S. ureae* и цеолит

Наиболее часто встречающейся минеральной фазой были кристаллы кальцита, что подтвердили рентгенограммы всех образцов. Кроме того, на SEM-изображениях обнаружили присутствие ромбоэдрических (кальцит) и сферических кристаллов. Авторы проведенных ранее исследований констатировали, что морфология выработанного бактериями осадка карбоната кальция очень сильно зависит от соединения, введенного в цементный раствор в качестве источника кальция [271, 355]. Сообщалось о выработке бактериями вида *Bacillus cohnii* арагонита и кальцита, когда в качестве источни-

ка кальция использовали лактат кальция [364]. Эти результаты привели к выводу, что осаждение карбоната кальция в виде кальцита может быть связано с влиянием лактата кальция, который в настоящем исследовании использовали в качестве источника кальция. К этому можно добавить отсутствие существенной разницы в рентгеновских спектрах осажденных фаз при использовании двух разных материалов-носителей, что свидетельствует о том, что иммобилизация бактерий в пемзе или цеолите в цементной смеси не влияет на морфологию осажденных кристаллов.

4.6 Исследование эффективности самовосстановления бетонов, модифицированных микробиологической добавкой (пятый этап)

Контроль ширины трещины в фиброармированном цементном растворе с использованием испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках оказался чрезвычайно сложным. Это вызвало образование в образце более широких трещин, которые бактериям достаточно сложно заполнить полностью. Для более точной количественной оценки процесса самовосстановления на основании изменения прочности на изгиб проведены испытания модифицированных цементных композитов с приложением нагрузки в четырех точках, что привело к образованию множественных узких трещин. Для этих испытаний были выбраны только два вида бактерий, которые проявили весьма перспективный восстановительный потенциал в ранее проведенных экспериментах (на фиброармированном и обычном цементных растворах) и только один материал-носитель (цеолит). Кроме того, для проведения экспериментов с целью проверки эффективности бактерий в процессе самовосстановления в отсутствие материала-носителя использовали незащищенные бактерии вида *S. pasteurii*. Результаты таких испытаний, как определение UPV, изучение изображений, полученных методами SEM и EDS, и XRD-спектров, обсуждаются в следующих разделах.

4.6.1 Процесс самовосстановления с точки зрения регенерации прочности на сжатие кубиков из ЕСС-смесей

На рисунке 4.48 показана средняя прочность на сжатие образцов в возрасте 7 и 28 дней, а именно контрольного образца и кубиков из ЕСС с включением бактерий. Видно, что на 28-й день у образцов с незащищенными бактериями этот показатель был выше (71,6 МПа), чем у образцов с бактериями, иммобилизованными в цеолите (66 МПа). По-видимому, это связано со способностью бактериальных клеток проникать в поры матрицы и заполнять их, обеспечивая развитие дополнительной прочности. Средняя прочность на сжатие 7- и 28-дневных смесей с включением бактерий была выше, чем у контрольных смесей. Это может быть обусловлено наличием лактата кальция в бактериальном веществе.

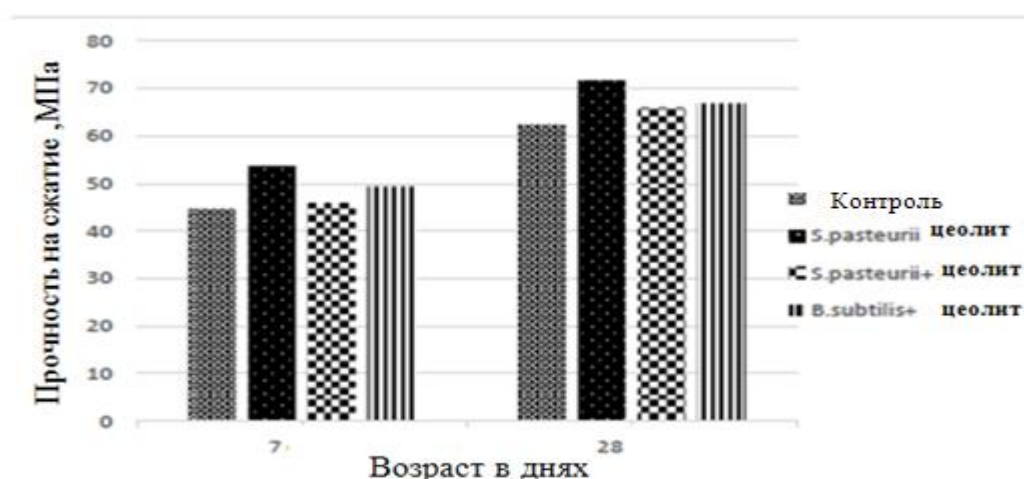


Рисунок 4.48 – Прочность на сжатие 7- и 28-дневных образцов из ЕСС-смеси, содержащей бактерии

Аналогичные результаты получены другими исследователями [289, 297].

4.6.2 Процесс самовосстановления с точки зрения регенерации прочности на изгиб ЕСС-смеси

Изменение свойств всех выбранных ЕСС-смесей при изгибе проиллюстрировано на рисунках 4.49–4.52 и обобщено в таблицах 4.5 и 4.6. Все смеси

показали высокую способность к прогибу, определяемую как величина прогиба, соответствующая максимальному напряжению при изгибе.

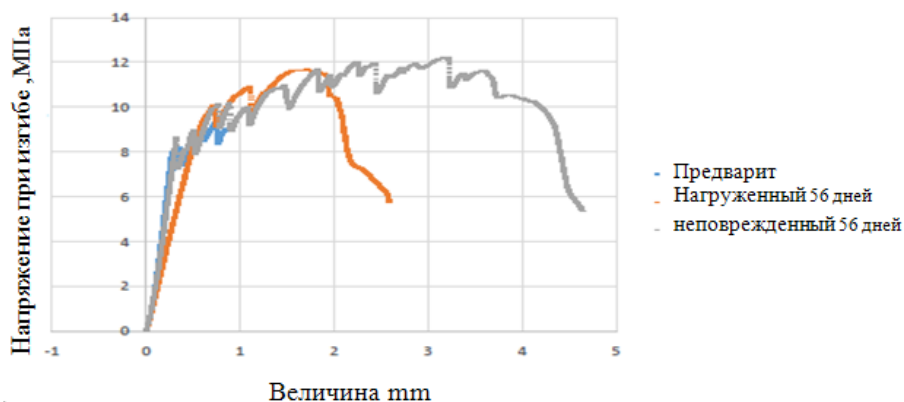


Рисунок 4.49 – Кривая зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба» для контрольного образца ЕСС

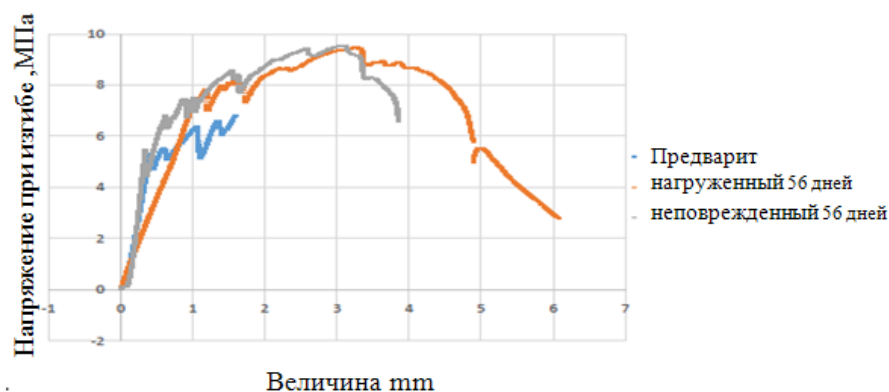


Рисунок 4.50 – Кривая зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба» для образца ЕСС с незащищенными бактериями *Sporosarcina pasteurii*

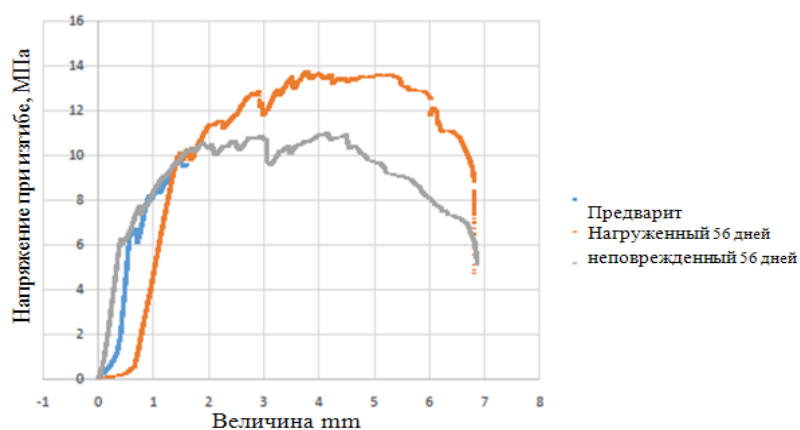


Рисунок 4.51 – Кривая зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба» для образца ЕСС, содержащего цеолит + бактерии *S. pasteurii*

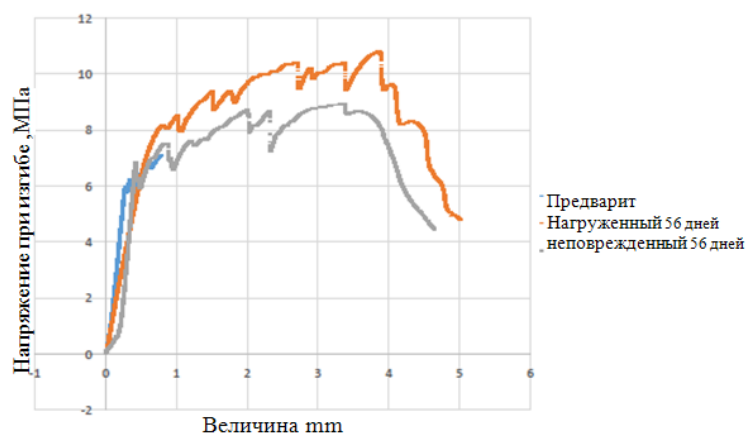


Рисунок 4.52 – Кривая зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба» для образца ЕСС, содержащего цеолит + бактерии *B. subtilis*

В таблице Б.10 приложения Б приведены данные прочности при изгибе на уровне предварительной нагрузки и значения параметра после восстановления. Определили, что измеренное через 56 дней значение средней прочности при изгибе у образцов из смеси с незащищенными бактериями *Sporosarcina pasteurii* и иммобилизованными в цеолите бактериями *Bacillus subtilis* было меньше, чем у контрольной ЕСС-смеси (см. таблицу Б.10). В то же время наблюдали лишь небольшое увеличение прочности при изгибе у смеси с иммобилизованными в цеолите бактериями *Sporosarcina pasteurii*. Оба вида иммобилизованных бактерий способствовали увеличению прочности при изгибе (*S. pasteurii* – на 23 %, *B. subtilis* – на 17 %) по сравнению с неповрежденным образцом после 56 дней восстановления. В то же время обнаружили небольшое снижение прочности при изгибе у контрольного образца и образца с незащищенными бактериями. На рисунках 4.49–4.52 приведена кривая зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба» для испытаний повторного нагружения (испытание на изгиб, проведенное после восстановления образца с трещинами) в сочетании с кривой, полученной в ходе испытания на предварительное нагружение (испытание на изгиб с приложением нагрузки в четырех точках, проведенное через 28 дней, чтобы вызвать образование трещин), и кривой стандартного контрольного испытания (испытание на изгиб, проведенное на неповрежденном образце) до разруше-

ния через 56 дней для всех смесей. Повторно нагруженные образцы смесей с иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii* (см. рисунок 4.51) и *B. subtilis* (см. рисунок 4.52) имели более высокую прочность по сравнению с соответствующими эталонными образцами. Однако, прочность при повторном нагружении образца из смеси с незащищенными бактериями (см. рисунок 4.50) и контрольных образцов (см. рисунок 4.49) этот показатель немного понизился.

Способность к прогибу ЕСС-смеси с восстанавливающим средством на основе бактерий оказалась повышенной (см. таблицу Б.11). Возможно, это обусловлено наличием частиц восстанавливающего средства, которое включает бактерии. Можно объяснить укрепление волоконной сшивки за счет образования дополнительных связей между продуктами самовосстановления и поверхностью волокон. Приведенные в таблице Б.11 данные указывают на снижение способности к прогибу повторно нагруженного образца из контрольной ЕСС-смеси. Напротив, у повторно нагруженных образцов из ЕСС-смесей с добавлением бактерий этот показатель почти полностью восстанавливается. Небольшое увеличение способности к прогибу наблюдали у образца из смеси с иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis*.

На рисунке 4.53 показана относительная жесткость при изгибе восстановленных образцов, выраженная в виде процентной доли от жесткости при изгибе исходных образцов, которые не подвергались растрескиванию, но восстанавливались в тех же условиях. Жесткость при изгибе определяли как секущую исходной восходящей ветви кривой зависимости «напряжение при изгибе – величина прогиба». Для данных этого исследования первой точкой выбрали 1,5 МПа, а второй – 4 МПа. Отмечено, что во всех смесях при повторном нагружении жесткость уменьшилась примерно до половины от начальной. Возможно, большее количество трещин способствовало уменьшению жесткости при изгибе.

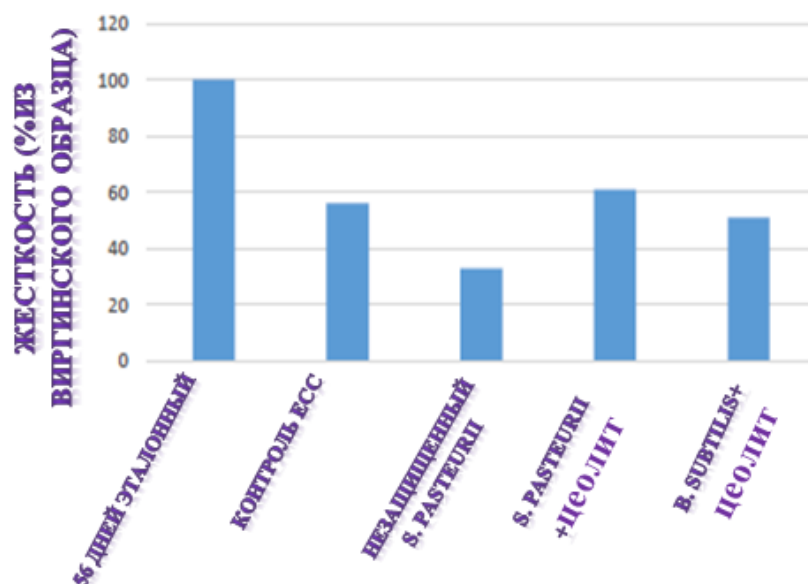


Рисунок 4.53 – Отношение жесткости при изгибе восстановленных образцов к жесткости при изгибе эталонных неповрежденных образцов, %

Из рисунка 4.53 следует, что величина жесткости при изгибе плохо восстанавливается в случае ЕСС-смеси с добавлением бактерий по сравнению с контрольным образцом. Тем не менее образец, обработанный иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii*, показал самый высокий процент жесткости (около 61 %). Образец с незащищенными бактериями восстановил жесткость в меньшей степени, чем контрольная ЕСС-смесь.

В ходе испытания на изгиб с приложением нагрузки в четырех точках образцов в форме балки/призмы было создано несколько трещин различной ширины. На рисунке 4.54 показан типичный рисунок образования трещины в образце из ЕСС с бактериями, подвергнутом прогибу примерно на 1,5 мм перед восстановлением и повторным нагружением до разрушения после 28 дней восстановления.



Рисунок 4.54 – Отклонение от направления образования трещины в восстановленном образце с иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis* до (вверху) и после (снизу) повторного нагружения

В трещинах могло присутствовать небольшое количество белого осадка. Следовательно, их закрытие, в основном может быть обусловлено осаждением на поверхности образцов карбоната кальция. Замечено, что у образцов с иммобилизованными в цеолите бактериями *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* некоторые трещины отходят от ранее существовавших залеченных трещин и при повторном нагружении после заживления генерируют новые трещины (см. рисунок 4.54). В контрольных образцах большая часть трещин при повторном нагружении проходила через ранее существовавшие трещины. Это указывает на способность ЕСС-материалов, содержащих бактерии, к самовосстановлению и улучшению или регенерации механических свойств. Аналогичные результаты получены в работе [289].

В этом исследовании изучали способность к самовосстановлению образцов из ЕСС с инкорпорированными бактериями с целью улучшения их механических свойств и износостойкости. Из полученных данных следует, что выбранные ЕСС-смеси, в состав которых входит восстанавливающее средство с бактериями, приобретают способность к самовосстановлению в течение соответствующего периода благодаря свойственной им способности образовывать трещины шириной менее 50 мкм. В этом исследовании ЕСС-смеси с инкорпорированными бактериями продемонстрировали значительно большую степень регенерации прочности на изгиб и величины прогиба по сравнению с контрольной смесью, не содержащей бактерий и питательных веществ, после образования трещин и их заживления.

В контексте способности к самовосстановлению ЕСС показал более высокую общую эффективность заживления по сравнению с фиброармированным цементным раствором в плане восстановления прочности на изгиб, способности к прогибу и эффективности залечивания трещин. В случае образцов из фиброармированного цементного раствора существовали трудности при контроле ширины трещин в процессе трещинообразования, что обусловило увеличение их ширины до 0,7 мм, в результате чего никогда не происходило их полного заполнения. Повторное нагружение привело к расширению ранее существовавших трещин. Наряду с этим контроль ширины трещин в ЕСС был легче, и при повторном нагружении образовались новые трещины, а залеченные остались нетронутыми.

4.6.3 Количественная оценка процесса самовосстановления модифицированного цементного композита на основании измерения скорости ультразвукового импульса

Результаты UPV, полученные для образцов в виде балки перед нагружением, после нагружения для предварительного трещинообразования и после восстановления, представлены в таблице 4.5. Чем больше значения UPV, тем выше эффективность восстановления.

Таблица 4.5 – Результаты измерения UPV, выполненные перед нагружением, после нагружения и после восстановления, м/с

Образец	Значения UPV, измеренные		Значения UPV, измеренные после восстановления через		Увеличение значения UPV после восстановления через	
	до растрескивания	после растрескивания	2 недели	4 недели	2 недели	4 недели
Контрольный образец из ЕСС	4 200	4 095	4 185	4 195	90	10
Образец с незащищенными бактериями <i>S. pasteurii</i>	4 230	4 123	4 240	4 260	117	20
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	4 133	4 017	4 186	4 235	169	49
<i>B. subtilis</i> + цеолит	4 128	4 031	4 181	4 225	150	44

Из приведенных данных видно, что увеличение значений UPV для образцов ЕСС, содержащих бактерии, больше по сравнению с контрольным, что свидетельствует об эффективности его восстановления. Кроме того, для образца с иммобилизованными бактериями наблюдали более высокий прирост значений UPV по сравнению с образцом с незащищенными бактериями. Мы установили, что приращение UPV составляет 100 м/с для контрольного образца, 137 м/с для образца с незащищенными бактериями, 218 м/с для образца, содержащего бактерии *S. pasteurii* + цеолит, и 194 м/с для образца, содержащего бактерии *B. subtilis* + цеолит, после восстановления в течение 1 месяца.

4.6.4 Наглядное представление заживления трещин в ЕСС-материалах

На рисунках 4.55–4.58 показаны фотографии 28-дневных восстановленных контрольного образца из ЕСС и образца из ЕСС, содержащего бактерии. В случае контрольного образца заживления трещин не происходило, что видно из рисунка 4.55, тогда как в образце с незащищенными бактериями *Sporosarcina pasteurii* вокруг стенок трещин обнаружили белый осадок. Не-

смотря на это, трещины были открыты (см. рисунок 4.56). В то же время белый осадок наблюдали в трещинах образцов из ЕСС, содержащих иммобилизованные в цеолите бактерии *Bacillus subtilis* (см. рисунок 4.58) и *Sporosarcina pasteurii* (см. рисунок 4.57).



Рисунок 4.55 – Контрольный образец без видимого залечивания трещин



Рисунок 4.56 – Образец из ЕСС с незащищенными бактериями *S. pasteurii*



Рисунок 4.57 – Залеченные трещины в образцах из ЕСС с иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii* (вверху); все микротрещины оказались заполненными белым осадком (внизу)



Рисунок 4.58 – Восстановленные образцы с иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis*

4.6.5 Результаты исследований, выполненных методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии

Четыре разных образца из ЕСС-смеси с бактериями и без бактерий исследовали на растровом электронном микроскопе после восстановления в течение 1 месяца. На рисунках 4.59, 4.61, 4.63 и 4.65 представлены SEM-изображения осадка, заполняющего область трещин в самовосстановленных образцах. С целью изучения химической природы продуктов самовосстановления все четыре образца проанализировали методом EDS. Результаты проиллюстрированы на рисунках 4.60, 4.62, 4.64 и 4.66.

На рисунке 4.59 представлено SEM-изображение растрескавшегося образца из ЕСС, содержащего бактерии *S. pasteurii* + цеолит. В зоне трещины наблюдается избыточное количество кристаллов, однако полностью она не заполнена. Возможно, для этого необходимо больше времени, поскольку восстановление длилось только 1 месяц. Замечено, что в некоторых местах трещина оказалась полностью закрытой. Более тщательное исследование области трещины показало наличие отдельных кристаллов ромбоэдрической формы. Как упоминалось ранее (для фиброармированного цементного раствора), слой белого осадка можно найти по всей поверхности образца.

На рисунке 4.61 представлено SEM-изображение растрескавшегося образца из ЕСС, содержащего бактерии *B. subtilis* + цеолит. На обеих сторонах стенок трещины заметно образование большого количества кристаллов, которые распространяются к центру трещины. При более внимательном осмотре выявлены хорошо развитые кристаллы ромбоэдрической формы. Оказалось, что 75 % измеренной ширины трещины (приблизительно 80 мкм) заполнено кристаллами.

SEM-изображение контрольного образца из ЕСС представлено на рисунке 4.63. По сравнению с ранее описанными обработанными бактериями образцами в нем отсутствовало видимое залечивание трещин. Однако при более пристальном рассмотрении можно наблюдать их закрытие благодаря наличию волокон и небольшого числа образованных кристаллов. Незначи-

тельное количество осадка присутствовало на стенках трещин в случае образца из ЕСС с незащищенными бактериями *S. pasteurii* (рисунок 4.65). На изображении большего увеличения ($\times 1000$) в некоторых местах видно заполнение трещин кристаллами, в то время как в других местах трещины оставались открытыми. Заметно, что в этом образце трещины шириной 10 мкм полностью заполнены. На основании результатов этих исследований сделан вывод, что бактерии, иммобилизованные в таком материале-носителе, как цеолит, проявили превосходную способность залечивать трещины, в отличие от образцов, обработанных незащищенными бактериями *S. pasteurii*. Полученные данные подчеркивают значимость материала-носителя в процессе самовосстановления цементных композитов в присутствии бактерий.

На рисунках 4.60, 4.62, 4.64 и 4.6 представлены результаты исследования всех образцов методом EDS. Из рисунков 4.60 и 4.62 следует, что осадки состоят из трех основных элементов С, О и Са, что подтверждает образование на поверхности трещины минеральных осадков на основе CaCO_3 . На рисунке 4.63 представлены результаты исследования контрольного образца из ЕСС методом EDS. Видно, что некоторые из образованных на стенках трещины кристаллов кристаллами диоксидом кремния (спектр 41), хотя они и похожи на кристаллы кальцита. Между тем на поверхности трещины можно наблюдать осаждение нескольких фаз на основе CaCO_3 (спектр 44 на рисунке 4.63). На рисунке 4.86 представлен анализ методом EDS растрескавшегося образца из ЕСС с незащищенными бактериями *S. pasteurii*. Поскольку выяснили, что заполняющий область трещины осадок состоит из трех основных элементов, а именно С, О и Са, мы сделали вывод, что образовавшиеся кристаллы представляют CaCO_3 . Это означает, что незащищенные бактерии обладают способностью осаждать кристаллы, но их активность оказалась ниже по сравнению с защищенными бактериями. Тем не менее следует проверить длительность периода жизнеспособности незащищенных бактерий.

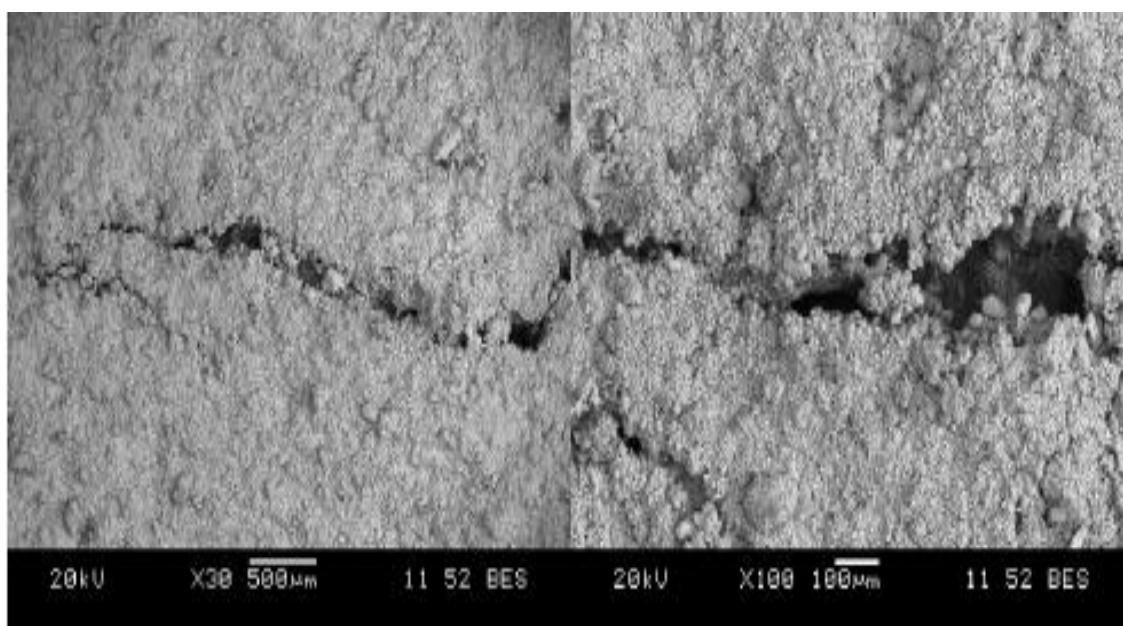


Рисунок 4.59 – SEM-изображение растрескавшегося образца из ECC, содержащего бактерии *S. pasteurii* и цеолит, после восстановления в течение 1 месяца

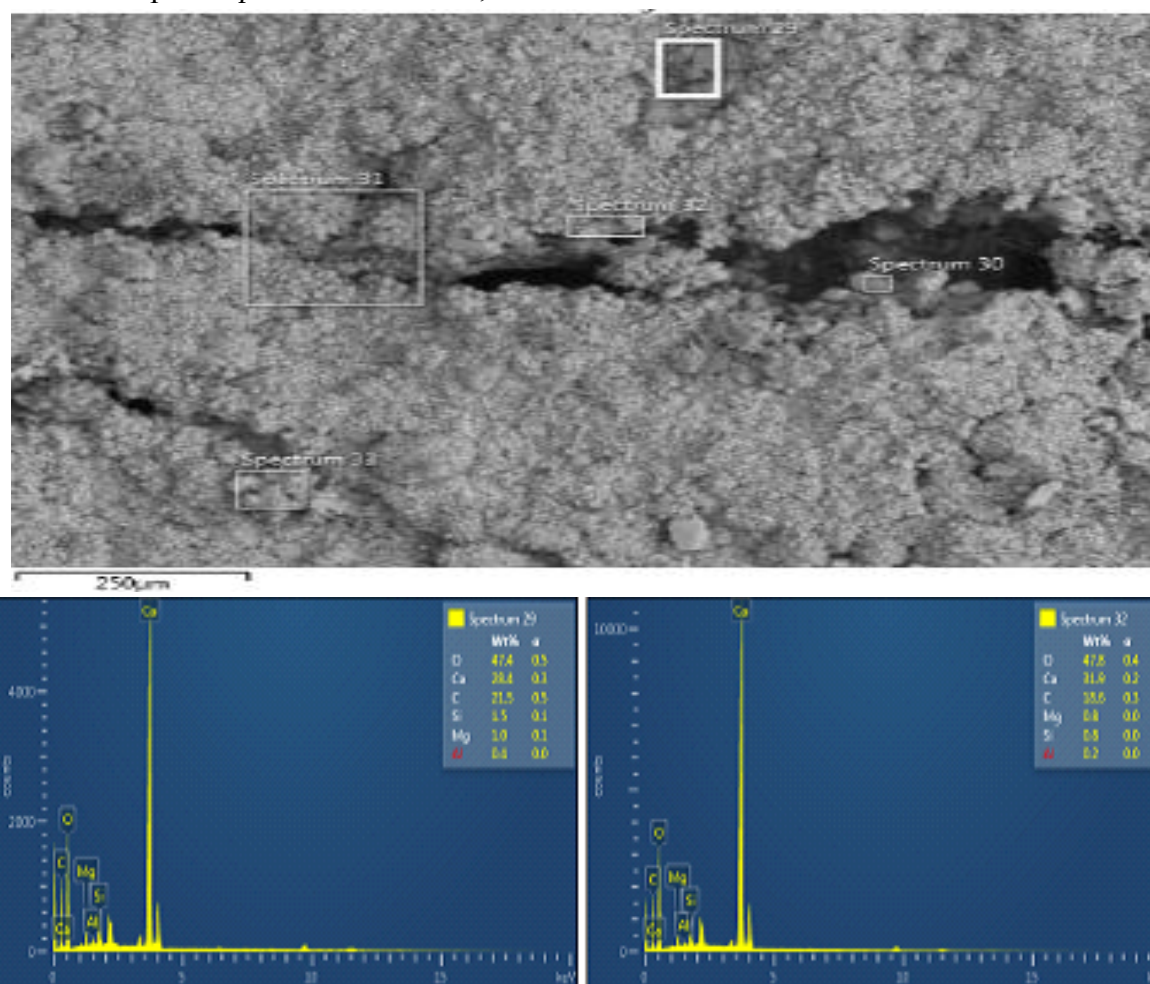


Рисунок 4.60 – Анализ методом EDS растрескавшегося образца из ECC, содержащего бактерии *S. pasteurii* и цеолит, после восстановления в течение 1 месяца

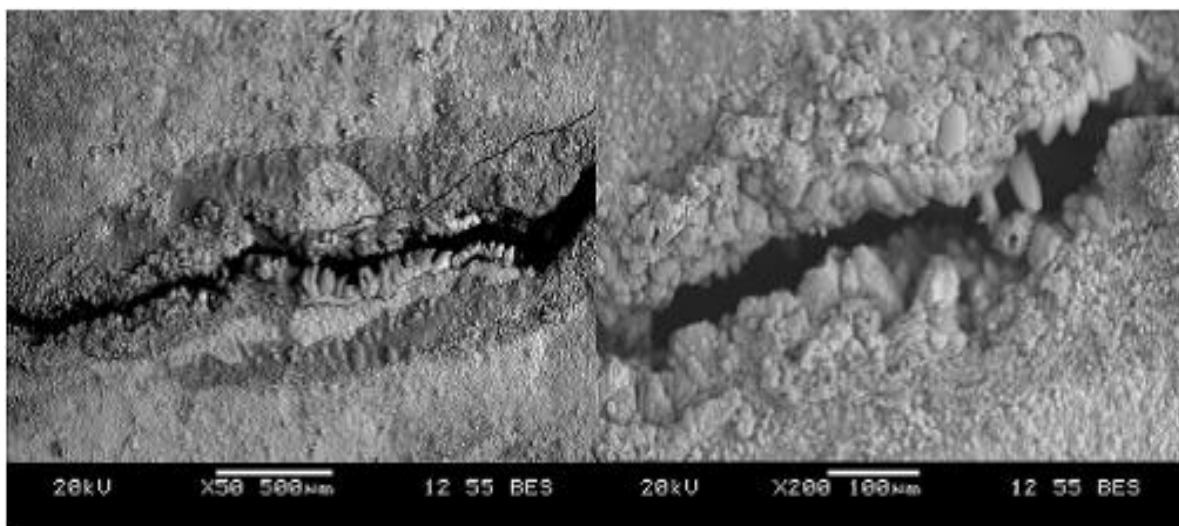


Рисунок 4.61 – SEM-изображение растрескавшегося образца из ЕСС, содержащего бактерии *B. subtilis* и цеолит, после восстановления в течение 1 месяца

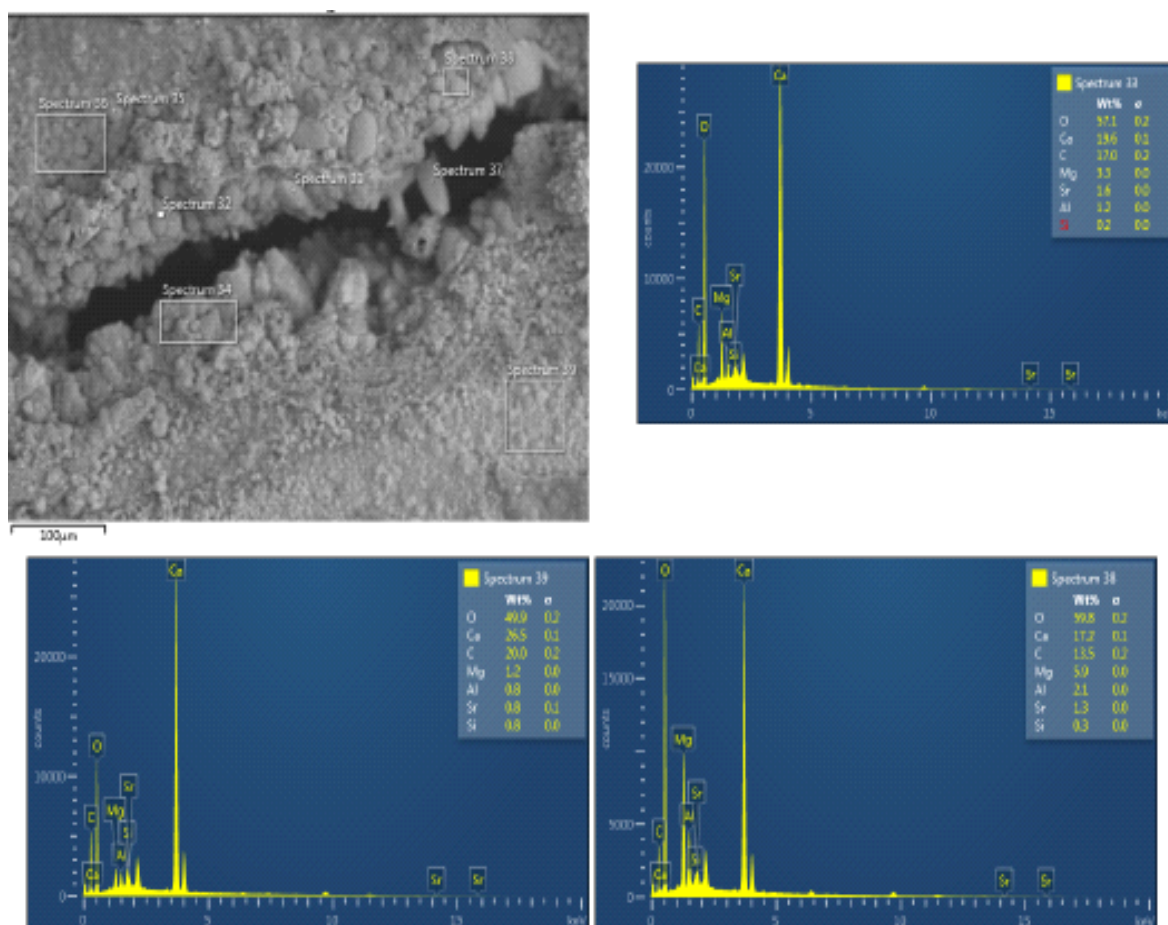


Рисунок 4.62 – Анализ методом EDS растрескавшегося образца из ЕСС, содержащего бактерии *B. subtilis* и цеолит, после восстановления в течение 1 месяца

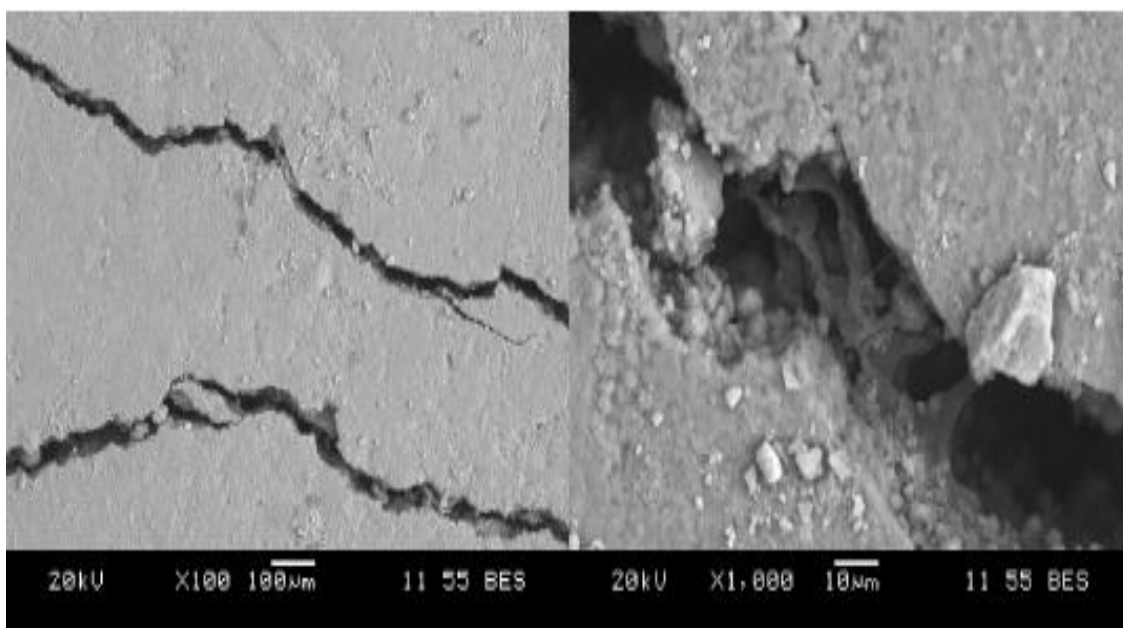


Рисунок 4.63 – SEM-изображение растрескавшегося образца из ЕСС (контрольный образец) после восстановления в течение 1 месяца

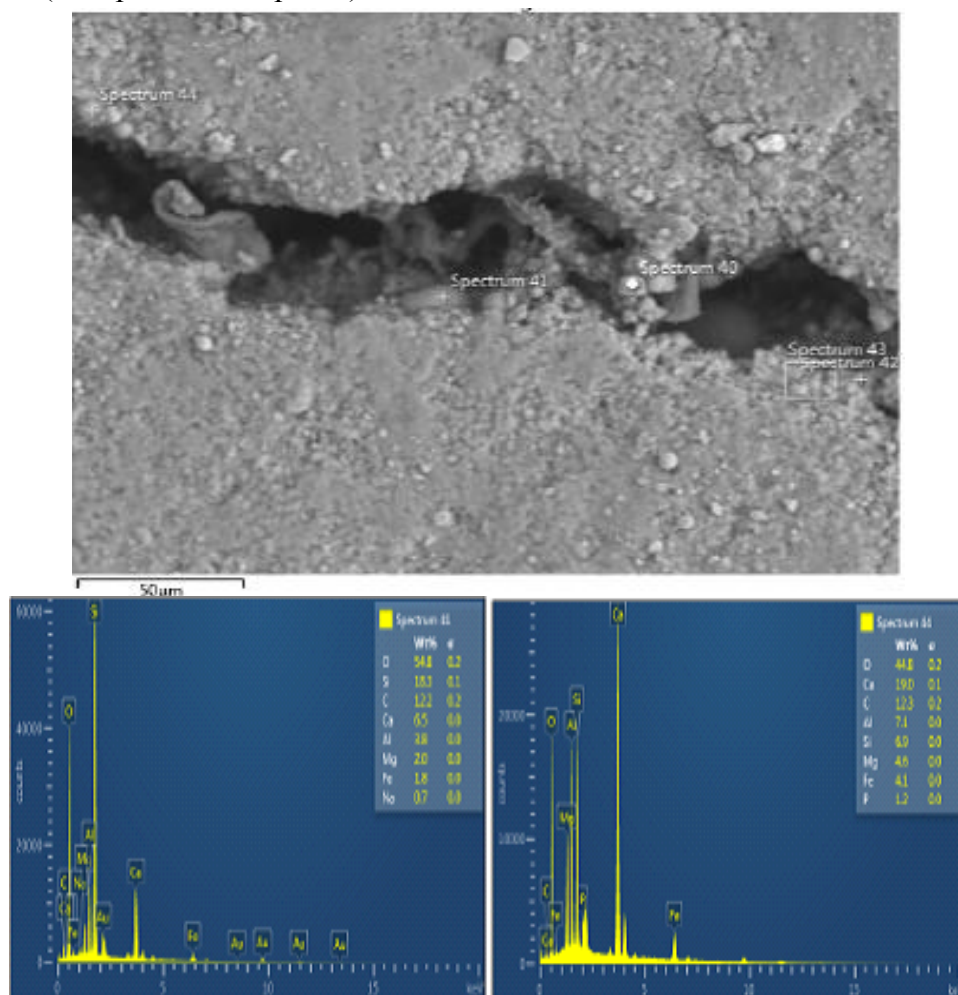


Рисунок 4.64 – Анализ методом EDS растрескавшегося образца из ЕСС (контрольный образец) после восстановления в течение 1 месяца

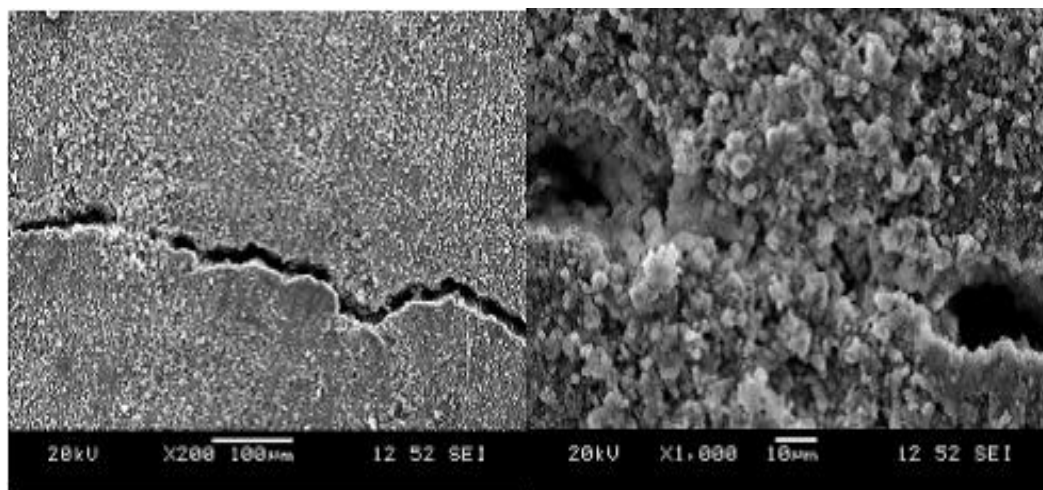


Рисунок 4.65 – SEM-изображение растрескавшегося образца из ECC с незащищенными бактериями *S. pasteurii* после восстановления в течение 1 месяца

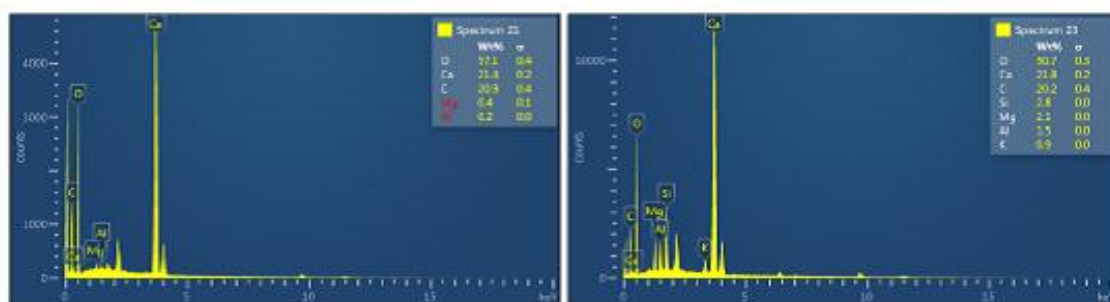
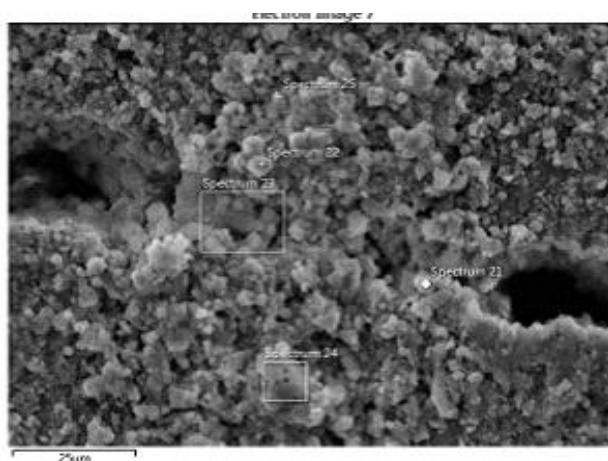


Рисунок 4.66 – Анализ методом EDS растрескавшегося образца из ECC с незащищенными бактериями *S. pasteurii* после восстановления в течение 1 месяца

4.6.6 Рентгеноструктурный анализ

Выполнен рентгеноструктурный анализ образцов, изготовленных из четырех разных ECC (контрольный, ECC-смесь с незащищенными бактери-

ями *S. pasteurii*, с иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii* и иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis*) для определения типа кристаллических фаз, которые сформировались в осажденном слое. Результаты рентгеноструктурного анализа показаны на рисунках 4.67–4.70. Из полученных рентгеновских спектров установили, что кальцит осаждался во всех типах ЕСС-смесей. В контрольной ЕСС-смеси без бактерий (см. рисунок 4.70) также обнаружили большое количество диоксида кремния. Чрезмерное количество кальцита (площадь пика ок. 1 000) наблюдали в образце с иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis* (см. рисунок 4.68). Площадь пика составляла ок. 800 в образцах с иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii* (см. рисунок 4.68) и образцах с незащищенными бактериями *S. pasteurii* (см. рисунок 4.67), тогда как в контрольном образце площадь пика составляла ок. 400 (см. рисунок 4.70).

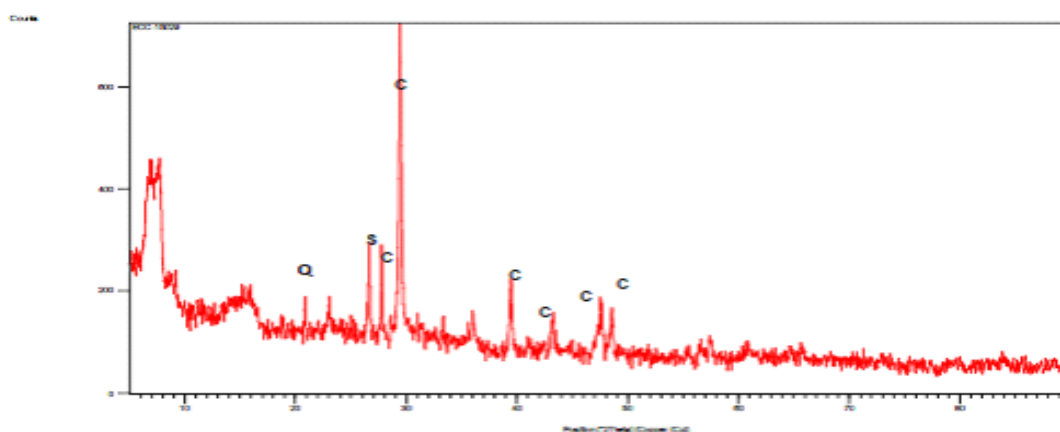


Рисунок 4.67 – XRD-анализ ЕСС-смеси с незащищенными бактериями *S. pasteurii*

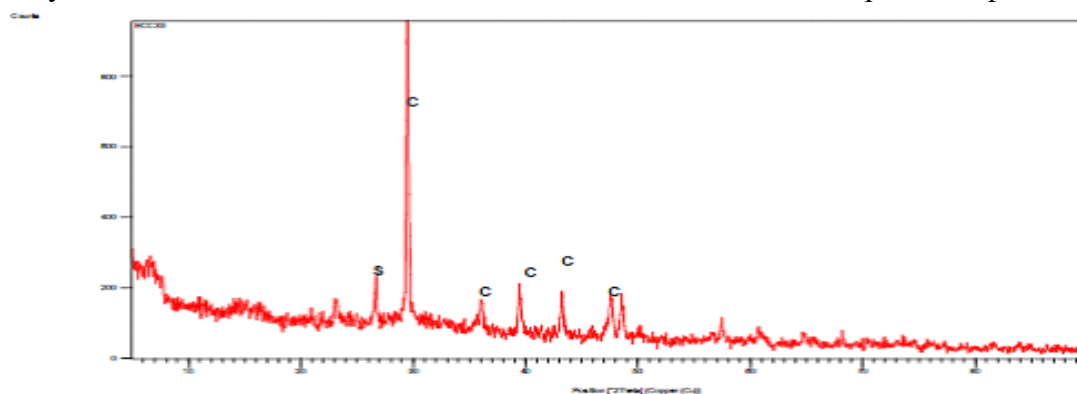


Рисунок 4.68 – XRD-анализ ЕСС-смеси с иммобилизованными в цеолите бактериями *B. subtilis*

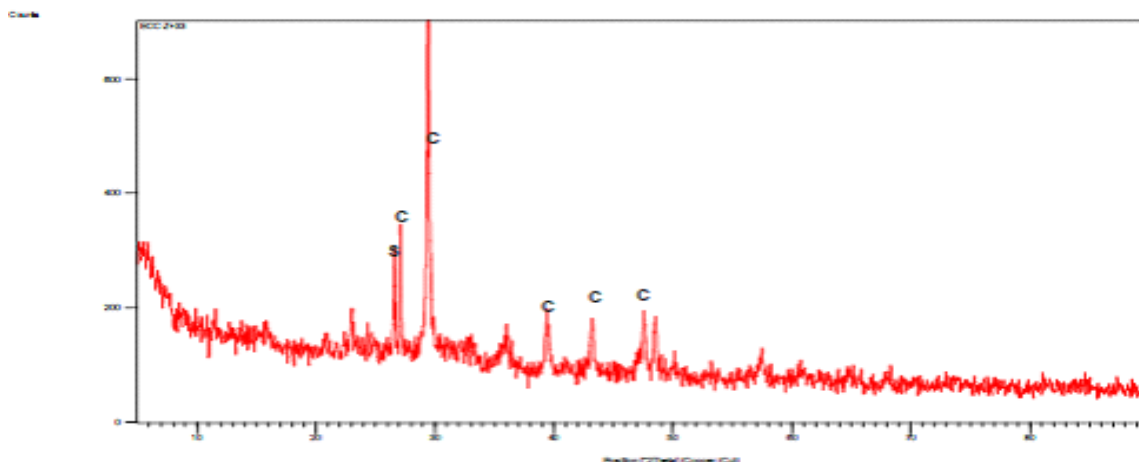


Рисунок 4.69 – XRD-анализ ECC-смеси с иммобилизованными в цеолите бактериями *S. pasteurii*

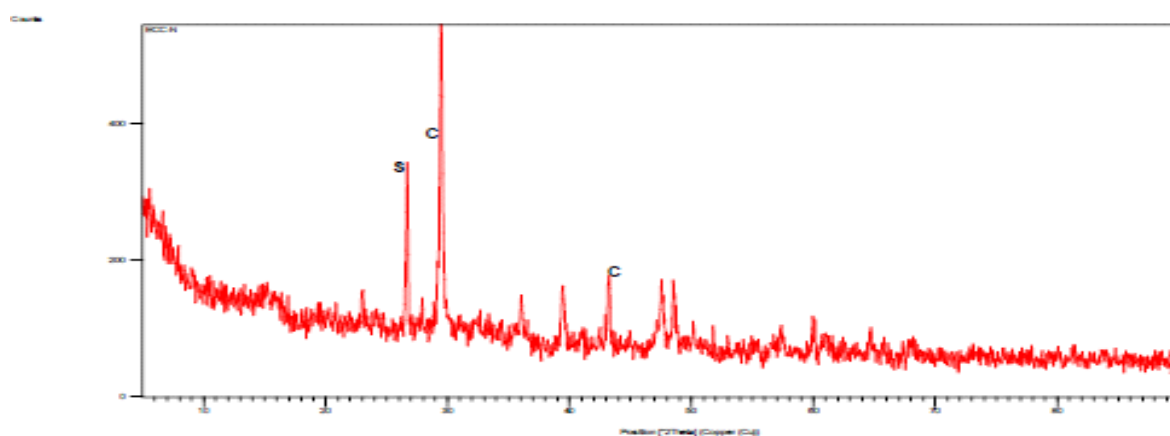


Рисунок 4.70 – XRD-анализ контрольной ECC-смеси

4.7 Выводы по главе 4

1. В этой главе представлен подробный анализ процесса самовосстановления в образцах из обычного и фиброармированного цементного раствора, а также частично в образцах из ECC. Все выбранные виды бактерий в значительной степени продемонстрировали способность инициировать процесс самовосстановления.

2. Установлено, что бактерии видов *S. pasteurii* и *B. subtilis* являются идеальным выбором для самовосстановления цементных бетонных композитов. Оба выбранные для исследования материала-носителя также оказались хорошим защитным средством для бактерий.

3. Залечивание трещин наблюдали с помощью методов SEM/EDS, образованный осадок тестировали и анализировали методом XRD. Проведенные испытания подтвердили, что образовавшийся в трещинах осадок действительно является соединением CaCO_3 .

4. Исследования методом SEM подтвердили, что трещины шириной до 0,16 мм полностью заполнялись кристаллами CaCO_3 . Количественная оценка процесса самовосстановления в результате определения сорбционной способности, значений UPV, RCP, прочности на сжатие и прочности на изгиб убедительно свидетельствовала о самовосстановлении различных цементных композитных смесей. Признаки, подтверждающие наличие самовосстановления, в большей степени выражены в ЕСС, чем в фиброармированном цементном растворе, особенно в испытаниях на изгиб. Поэтому рекомендуется провести более глубокое изучение ЕСС, включая исследования сорбционной способности и проникающей способности хлорид-ионов.

5 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ

5.1 Введение

В этой главе показана оптимизация параметров при моделировании характеристик процесса самовосстановления на примере изменения прочности на сжатие, сорбционной способности, проникающей способности хлоридов и скорости ультразвукового импульса в образцах из обычного и фиброармированного цементного раствора с инкорпорированными бактериями методом статистического анализа и анализа экспериментальных данных. Статистический анализ проводили с целью смоделировать влияние ключевых параметров, таких как длительность восстановления, виды бактерий и типы материалов-носителей, на характер изменения свойств растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора в процессе самовосстановления. Для оценки его эффективности рассмотрены такие отклики/свойства, как проникающая способность хлорид-ионов, первичная сорбционная способность, скорость ультразвукового импульса и прочность на сжатие. В качестве источника кальция для обеспечения способности бактерий осаждать карбонат кальция использовали лактат кальция. Для начала сделана попытка смоделировать прочность на сжатие бактериального бетона с разной концентрацией бактерий и лактата кальция для определения оптимальных показателей, для чего провели серию экспериментов. Они включали определение трех различных концентраций бактерий (на основании проведенных ранее исследований в этой области) и двух концентраций лактата кальция. Выбрали уровень концентрации, обеспечивающий максимальную прочность на сжатие во всех последующих экспериментальных исследованиях процесса самовосстановления. Статистическое моделирование результатов лабораторных экспериментов позволило установить значения концентраций, которые не рассматривали в ходе экспериментального исследования, и зафиксировать взаи-

мовлияние параметров. В этой главе главным образом описаны два аспекта: 1) моделирование прочности на сжатие образцов из цементного раствора с включенными бактериями в разной концентрации для определения оптимальной; 2) моделирование изменения свойств фиброармированного цементного раствора включением бактерий. В настоящем исследовании при планировании экспериментов и анализе полученных данных использовали программное обеспечение MINITAB.

5.2 Моделирование прочности на сжатие образца из обычного цементного раствора с разной концентрацией бактерий

В этом исследовании использовали метод планирования экспериментов (статистический метод) для сокращения числа испытаний и увеличения количества изученных параметров, а также изучения их взаимодействия. Чтобы проанализировать влияние на отклик трех, четырех и пяти параметров, решили провести все эксперименты с применением полнофакторного планирования и анализа. Поскольку при проведении испытаний изучили все возможные комбинации уровней параметров, было достаточно данных для выбора $3^3 2^2$ полнофакторного планирования и анализа отклика прочности на сжатие. Для выполнения $3^3 2^2$ полнофакторного планирования требуются все возможные комбинации максимального и минимального уровней пяти проанализированных параметров процесса. Это позволило наряду с анализом основных факторов дополнительно рассмотреть влияние всех двух-, трех-, четырех- и пятифакторных взаимодействий параметров. Например, для учета фактора шума требуются 108 комбинаций уровней различных параметров и трехкратное повторение каждого эксперимента. В результате для получения значения переменной отклика были проведены в общей сложности 324 эксперимента, которые во избежание возможных ошибок были организованы по полностью рандомизированному алгоритму. В таблице 5.1 указаны выбранные факторы и их уровни. Переменной отклика была прочность на сжатие.

Таблица 5.1 – Факторы и их уровни

Фактор	Показатель	Уровень –1	Уровень 0	Уровень +1
A	Длительность испытания, дни	7	14	28
B	Концентрация бактерий, кл./мл	10^4	10^6	10^8
C	Концентрация лактата кальция, %	1	–	3
D	Виды бактерий	<i>S. ureae</i>	<i>S. pasteurii</i>	<i>B. subtilis</i>
E	Материал-носитель	Цеолит	–	Пемза

5.2.1 Значимые термины и их определения

Некоторые значимые термины имеют отношение к дисперсионному анализу и анализу методом регрессии.

1. DF. Степени свободы переменных.
2. Сумма квадратов (SS) и средние квадраты (MS). В методе ANOVA общая сумма квадратов помогает выразить полную вариацию, которая может быть отнесена к различным факторам. Преобразование суммы квадратов в средние квадраты путем деления на степени свободы позволяет сравнить эти отношения и понять, определяют ли факторы наличие статистически значимой разницы. Чем больше это отношение, тем больше комбинации условий влияют на результат.
3. Значение F. Критерий значимости, который использовали для определения статистически значимой способности модели в целом прогнозировать, то есть для определения, является ли регрессия SS достаточно большой с учетом количества необходимых для ее достижения переменных. F – это отношение среднего квадрата модели к среднему квадрату ошибки.
4. Значение P. Определяет, какие условия необходимо сохранить в модели регрессии. В ней следует учитывать значение $P < 0,05$.
5. R-Sq . Коэффициент детерминации R-квадрат: статистическая мера того, насколько данные близки к подобранной аппроксимирующей линии. Значение коэффициента детерминации R всегда находится между 0 и 100 %. В общем случае чем выше значение R, тем в большей степени модель соответствует конкретным данным.
6. AdjustedR-squared . Скорректированный коэффициент детерминации R-квадрат сравнивает объясняющую способность регрессионных моде-

лей, которые содержат разное количество прогнозирующих параметров. Скорректированный коэффициент детерминации – это модифицированный вариант коэффициента детерминации, который скорректирован для конкретного числа прогнозирующих параметров данной модели. Он увеличивается только в том случае, если новый параметр улучшает модель в большей степени, чем ожидалось бы при случайном раскладе, и уменьшается, если прогнозирующий параметр улучшает модель в меньшей степени, чем ожидалось бы при случайном раскладе.

7. PredictedR-squared . Прогнозируемое значение коэффициента детерминации R-квадрат указывает, насколько хорошо регрессионная модель предсказывает отклики для новых результатов наблюдений. Ключевым преимуществом прогнозируемого значения коэффициента детерминации является то, что оно может предотвратить чрезмерную аппроксимацию модели.

8. Значение S. Соответствует среднему расстоянию, на которое экспериментальные значения отклоняются от регрессионной линии. Меньшие значения лучше, поскольку это указывает на приближенность экспериментальных данных к подобранной линии.

9. Coef. Это коэффициент переменных в уравнении регрессии.

10. SE. Этот параметр измеряет точность оценки коэффициента. Чем меньше значение стандартной погрешности, тем точнее оценка.

11. T. Значение t вычисляют делением коэффициента на его стандартную погрешность. Если это значение слишком мало, невозможно объявить статистическую значимость результата.

5.2.2 Прочность на сжатие, основанная на полнофакторном планировании эксперимента

Данные дисперсионного анализа для средней прочности на сжатие приведены в таблице 5.2, в которой дано краткое описание основных эффектов и их взаимодействий. Поскольку некоторые из двух-, трех- и четырехфакторных взаимодействий несут незначительный вклад, их исключили из модели. Из приведенных в таблице данных видно, что все основные эффекты, некоторые

из двухфакторных взаимодействий типа АВ (Количество дней тестирования • Концентрация бактерий) и АЕ (Количество дней тестирования • Материал-носитель), трехфакторное взаимодействие ACE (Количество дней тестирования • Концентрация лактата кальция • Материал-носитель) и четырехфакторное взаимодействие ACDE (Количество дней тестирования • Концентрация лактата кальция • Типы бактерий • Материал-носитель) значительно влияют на величину прочности на сжатие. Значения АВ- и АЕ-взаимодействий также видны из графика, приведенного на рисунке 5.1. Ось Х каждого столбца и ось Y каждой строки представляют уровни связанного фактора. Каждая линия соответствует разным уровням второго параметра. Поскольку три линии на графиках взаимодействия АВ и АЕ практически не параллельны, их влияние на величину прочности на сжатие можно признать значимыми. Графики остатков модели для средней прочности на сжатие приведены на рисунках 5.2 и 5.3.

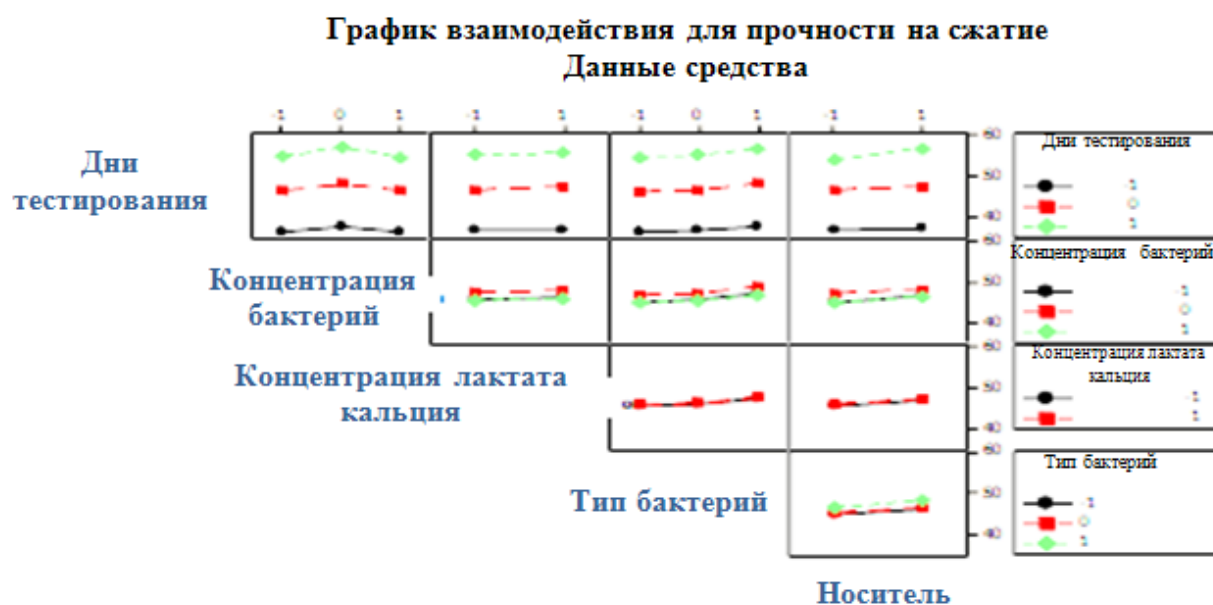


Рисунок 5.1 –Графики парного взаимодействия для прочности на сжатие

Таблица 5.2 – Таблица ANOVA для средней прочности на сжатие, основанная на полном факторном планировании эксперимента

Источник	DF	Сумма квадратов	Средние квадраты	F	P
A	2	19 467,63	9 733,82	7 658,47	0
B	2	273,18	136,59	107,47	0
C	1	14,61	14,61	11,49	0,001
D	2	217,17	108,58	85,43	0
E	1	138,72	138,72	109,14	0
AB	4	24,26	6,07	4,77	0,001
AC	2	4,57	2,29	1,80	0,168
AD	4	5,95	1,49	1,17	0,325
AE	2	80,53	40,27	31,68	0
BE	2	4,15	2,07	1,63	0,198
CD	2	1,86	0,93	0,73	0,482
CE	1	2,12	2,12	1,67	0,198
DE	2	3,15	1,57	1,24	0,292
ABE	4	8,3	2,07	1,63	0,167
ACE	2	9,56	4,78	3,76	0,025
ADE	4	4,02	1,00	0,79	0,533
BDE	4	3,82	0,95	0,75	0,559
CDE	2	4,35	2,18	1,71	0,183
ACDE	4	8,58	2,64	1,69	0,154
Погрешность	216	274,53	1,27		
Итог	323	20 570,71			

$S = 1,569\ 56$; $R-Sq = 96,20\ \%$; $R-Sq\ (скоррект.) = 96,13\ \%$;

$R-Sq\ (прогноз.) = 96,04\ \%$.

Скорректированный сводный коэффициент детерминации $R^2_{(adj)}$ показывает, что применение этой модели может объяснить 96,1 % отклонений выборки средней прочности на сжатие.

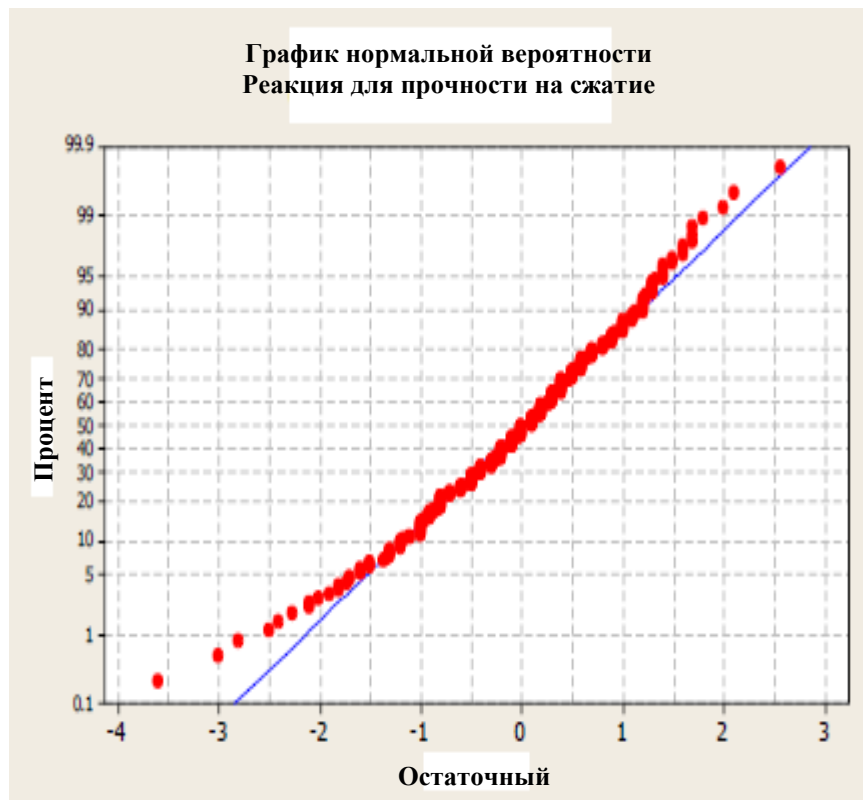


Рисунок 5.2 – График нормальной вероятности для полнофакторной модели, найденной при помощи анализа ANOVA для прочности на сжатие

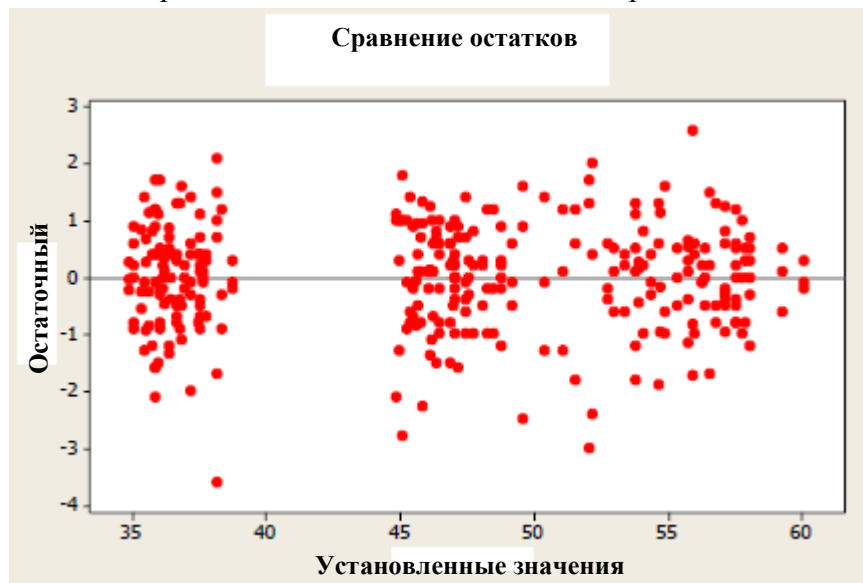


Рисунок 5.3 – Сравнение остатков с установленными значениями полнофакторной модели, найденной при помощи анализа ANOVA для прочности на сжатие

Из рисунка 5.2 видно, что на графике нормальной вероятности существует линейная зависимость. Это указывает на то, что предположение об имеющем нормальное распределение вероятности остаточном члене удовле-

творяется. Основываясь на приведенных на рисунке 5.3 данных, можно сделать вывод, что предположение о наличии постоянной дисперсии остаточного члена для всех уровней независимых параметров процесса не нарушается.

На рисунке 5.4 показан график основных факторов, который используется для нахождения оптимальных уровней параметров процесса, увеличивающих значение средней прочности на сжатие.

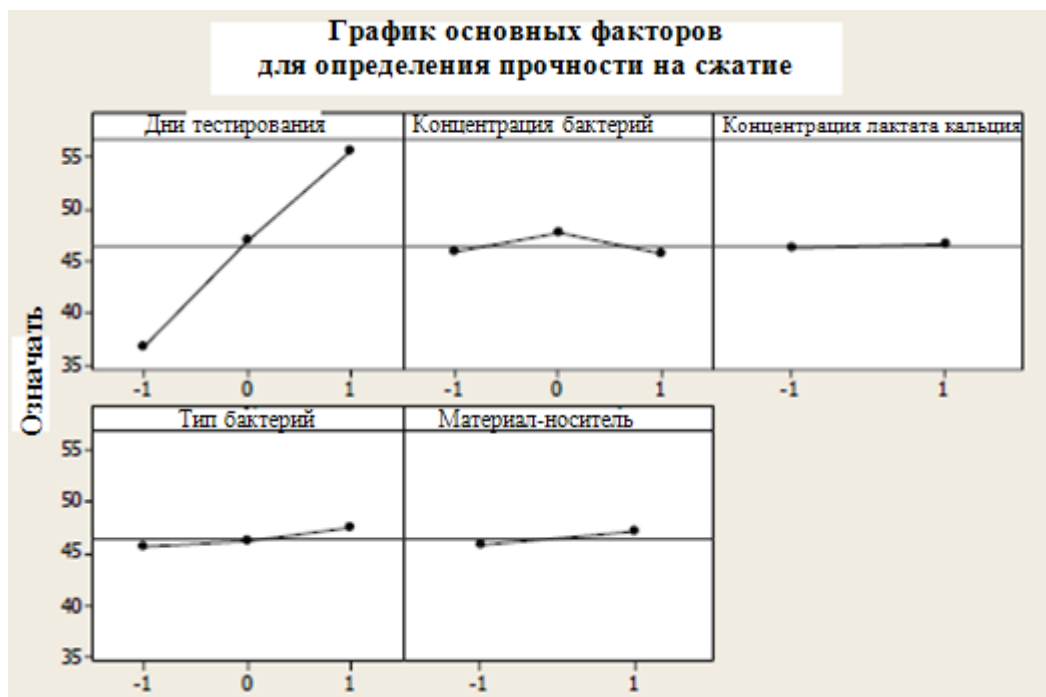


Рисунок 5.4 – График основных факторов, основанный на полном факторном планировании экспериментов для определения прочности на сжатие

Как видно из рисунка 5.4, оптимальными точками являются 3-й уровень для возраста (28 дней), 2-й уровень для концентрации бактерий (10^6 кл./мл), 3-й уровень для концентрации лактата кальция (3 %), 3-й уровень для вида бактерий (*B. subtilis*) и 3-й уровень для материала-носителя (пемза). Поскольку между 1-м и 3-м уровнями концентрации лактата кальция существует незначительная разница, из экономических соображений 1-й уровень также может быть выбран для анализа. При определении оптимального состояния необходимо также учитывать значительные двухфакторные взаимодействия.

Из графика взаимодействия (см. рисунок 5.1) видно, что оптимальными уровнями условий взаимодействия являются $A1 \times B0$ и $A1 \times E1$, которые совпадают с оптимальными уровнями основных факторов. Обозначением для оптимальной точки является $A1B0C1D1E1$. Это соответствует 119-му испытанию в полнофакторном эксперименте.

На рисунке 5.5 в виде линии показана прочность на сжатие как функция и концентрации бактерий, и количества дней испытаний. Она представляет развитие прочности на сжатие от низких значений (синий снизу) до оптимального (темно-зеленый в центре сверху). Из графика видно, что прочность на сжатие была низкой (темно-синий цвет), когда тестирование длилось 7 дней (уровень $-1,0$), и приобретала самое высокое значение (темно-зеленая область) при 28 испытательных днях (уровень $1,0$). Совершенно очевидно, что наибольшая прочность на сжатие была достигнута, когда концентрация бактерий составляла 10^6 кл./мл (уровень 0). Этот контурный график может быть использован для прогнозирования прочности на сжатие на тех уровнях, где эксперимент не проводили, например при 10 днях восстановления и 10^5 кл./мл и т.д.

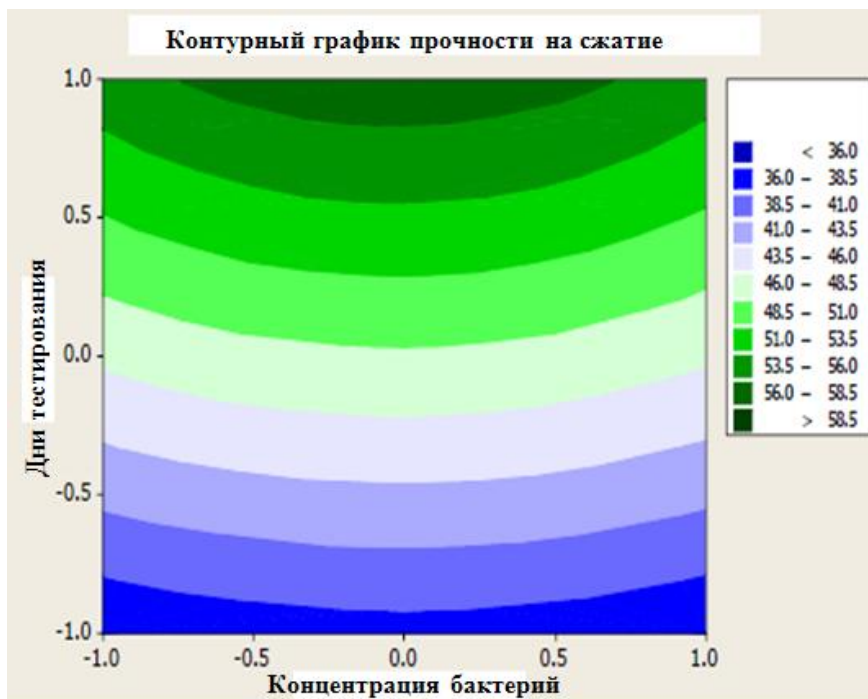


Рисунок 5.5 – Контурный график прочности на сжатие

5.2.3 Регрессионная модель прочности на сжатие

Если взаимодействие между факторами выражено слабо, оно исключается из уравнения регрессии. Упрощенная характеристическая модель регрессии для 28-дневной прочности на сжатие приведена в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Уравнение регрессии для прочности на сжатие

Виды бактерий в цементной Смеси	Тип материала-носителя в цементной смеси	Уравнение регрессии для прочности на сжатие
<i>S. ureae</i>	Цеолит	$y=44,894\ 8+9,481\ 48\ A-0,72\ B+0,212\ 346C$ (5.1)
<i>S. ureae</i>	Пемза	$y=46,203\ 4+9,481\ 48\ A-0,72\ B+0,212\ 346C$ (5.2)
<i>S. pasteurii</i>	Цеолит	$y=45,456\ 8+9,481\ 48\ A-0,72\ B+0,212\ 346C$ (5.3)
<i>S. pasteurii</i>	Пемза	$y=46,765\ 4+9,48148\ A-0,72\ B+0,212346C$ (5.4)
<i>B. subtilis</i>	Цеолит	$y=46,468429+9,48148A-0,72\ B+0,212346C$ (5.5)
<i>B. subtilis</i>	Пемза	$y=48,1515+9,48148\ A-0,72\ B+0,212346C$ (5.6)

Здесь А – число дней испытания; В – концентрация бактерий; С – концентрация лактата кальция.

5.2.4 Оценка качества предлагаемой статистической модели

5.2.4.1. Проверка предлагаемой модели с использованием существующих данных

В общей сложности мы получили шесть различных упрощенных уравнений регрессии. Между ними отмечены лишь незначительные различия. Эти модели сравниваются с результатами известных из литературы [] исследований, проведенных на бактериях *Bacillus subtilis* JC3. Из-за отсутствия достаточных данных для сравнения моделей с другими видами бактерий, которые использовали в настоящем исследовании, проверку достоверности проводили путем сравнения моделей с данными для вида *B. subtilis* JC3. В таблице 5.4 отражено сравнение прогнозируемых значений прочности на сжатие, полученных для трех разных концентраций бактерий вида *B. subtilis*, с соответствующими показателями бактерий вида *B. subtilis* JC3. Аналогично в таблице 5.5 приведено сравнение бактерий *S. pasteurii* с бактериями *B. subtilis* JC3, а в таблице 5.6 – сравнение бактерий *S. ureae* с бактериями *B.*

subtilis JC3. Тщательное изучение приведенных в таблицах 5.4, 5.5 и 5.6 данных показывает, что уровень отклонения составляет менее 10 % для *B. subtilis*, 12 % – для *S.pasteurii* и 14,5 % – для *S. ureae*. Стоит отметить, что для 28-дневного образца отклонение значительно меньше (от 0,13 до 5 %).

На рис. 5.6 графически представлены прогнозируемые (*B. subtilis*) и экспериментальные (*B. subtilis* JC3) значения прочности на сжатие. Видно, что кривая прогнозируемых значений хорошо согласуется с кривой экспериментальных значений для всех трех уровней концентрации. Кривую прогнозируемых значений также можно использовать для определения прочности на сжатие при любой концентрации бактериальных клеток в диапазоне от 10^4 до 10^8 кл./мл для образцов данного возраста. Из полученных результатов сделали вывод, что эту предварительную модель можно использовать для прогнозирования прочности на сжатие обычного цементного раствора с любыми инкорпорированными бактериями.

Таблица 5.4 – Сравнение прогнозируемой прочности Р (для бактерий вида *B. subtilis*) и экспериментальной прочности Е (для бактерий вида *B. subtilis* JC3)

Возраст, дни	Р			Е			% откло- нения (10^4 кл./мл)	% откло- нения (10^6 кл./мл)	%отклоне- ния (10^8 кл./мл)
	10^4 кл./мл	10^6 кл./мл	10^8 кл./мл	10^4 кл./мл	10^6 кл./мл	10^8 кл./мл			
7	39,90	40,42	39,18	41,68	43,09	40,11	4,27	6,20	2,32
14	49,40	50,12	48,68	45,23	47,69	45,97	-9,22	-5,10	-5,90
28	58,16	58,88	57,44	58,02	57,21	54,66	-0,24	-2,92	-5,09

Таблица 5.5 – Сравнение прогнозируемой прочности Р (для бактерий вида *S. pasteurii*) и экспериментальной прочности Е (для бактерий вида *Bacillus subtilis*)

Возраст, дни	Р			Е			% откло- нения (10^4 кл./мл)	% откло- нения (10^6 кл./мл)	%отклоне- ния (10^8 кл./мл)
	10^4 кл./мл	10^6 кл./мл	10^8 кл./мл	10^4 кл./мл	10^6 кл./мл	10^8 кл./мл			
7	37,26	37,98	36,54	41,68	43,09	40,11	10,60	11,86	8,90
14	46,74	47,46	46,02	45,23	47,69	45,97	-3,34	0,48	-0,11
28	56,26	56,98	55,54	58,02	57,21	54,66	3,03	0,40	-1,61

Таблица 5.6 –Сравнение прогнозируемой прочности Р (для бактерий вида *S. ureae*) и экспериментальной прочности Е (для бактерий вида *B. subtilis*)

Возраст, дни	Р			Е			% отклоне- ния (10 ⁴ кл./мл)	% отклоне- ния (10 ⁶ кл./мл)	%отклоне- ния (10 ⁸ кл./мл)
	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл			
7	36,12	36,84	35,40	41,68	43,09	40,11	13,34	14,50	11,74
14	45,62	46,34	44,90	45,23	47,69	45,97	−0,86	2,83	2,33
28	55,31	56,03	54,59	58,02	57,21	54,66	4,67	2,06	0,13

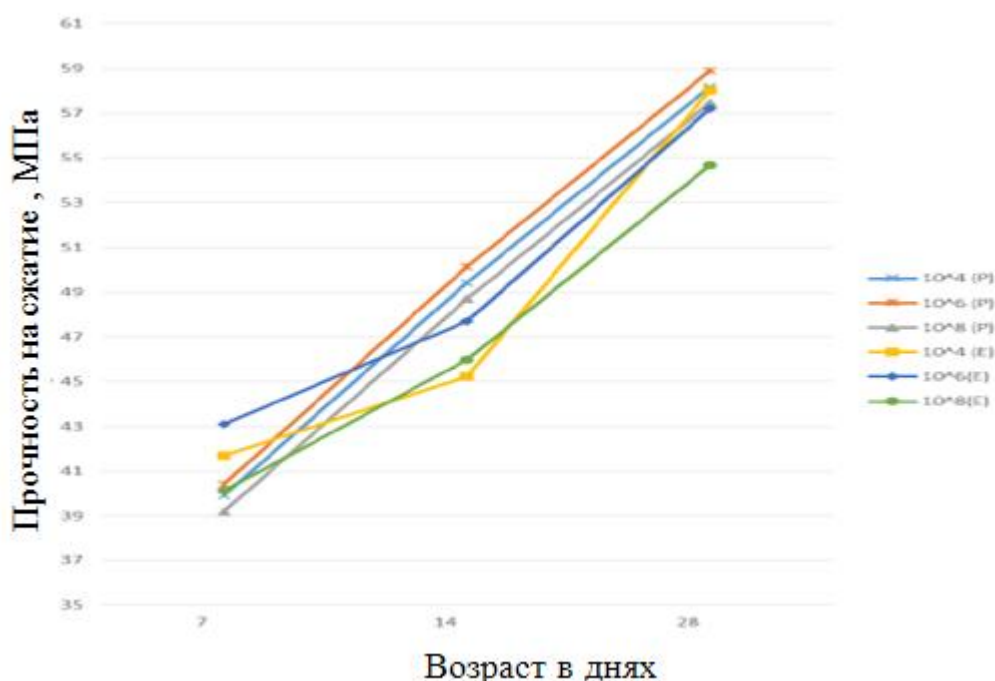


Рисунок 5.6 – Сравнение прогнозируемой прочности образцов, включающих бактерии вида *B. subtilis*, и экспериментальной прочности образцов, включающих бактерии вида *B. subtilis* JC3

5.2.4.2 Проверка модели с использованием численного примера

Чтобы проверить полученные уравнения для прочности на сжатие обычного цементного раствора, можно привести численный пример. Все необходимые значения приведены в таблице 5.1. Например, можно использовать уравнение (5.6): $48,151\ 5 + 9,481\ 48 \cdot A - 0,72 \cdot B + 0,212\ 346 \cdot C$ для прогнозирования прочности на сжатие обработанного бактериями обычного цементного раство-

ра (для бактерий *B. subtilis*) для указанных в таблице 5.1 диапазонов переменных.

Теперь примем, что значение А (возраст) составляет 28 дней, В (концентрация бактерий) – 10^8 кл./мл и С (концентрация лактата кальция) – 1 %. Важно отметить, что численное значение параметров А, В и С должно быть выбрано как +1, +1 и –1, в соответствии с данным таблицы 5.1.

После подстановки этих значений в уравнение (5.6) оно принимает вид:

$$48,151\ 5 + 9,481\ 48 \times (+1) - 0,72 \times (+1) + 0,212\ 346 \times (-1) = 56,7\ \text{МПа}.$$

Такова прочность на сжатие 28-дневного образца, содержащего бактерии вида *B. subtilis* в концентрации 10^8 кл./мл при уровне лактата кальция 1%. Используя уравнения (5.1)–(5.5), можно аналогичным способом получить результаты для разных бактерий.

Полученные статистические модели позволяют прогнозировать прочность на сжатие образца любого возраста в диапазоне от 7 до 28 дней с концентрацией бактерий от 10^4 до 10^8 кл./мл и лактата кальция от 1 до 3 %. В качестве примера можно определить прочность на сжатие 21-дневного образца с концентрацией бактерий 10^7 кл./мл и лактата кальция 2 % для бактерий вида *S. pasteurii*, используя уравнение (5.3) или (5.4). В этом случае важно отметить, что параметры А, В и С будут иметь значения +0,5, +0,5 и 0, соответственно. При подстановке этих значений уравнение (5.3) принимает вид:

$$45,456\ 8 + 9,481\ 48 \times (0,5) - 0,72 - (0,5) + 0,212\ 346 \times (0) = 49,84\ \text{МПа}.$$

Сделан вывод, что независимо от вида бактерий и типа материала-носителя для прогнозирования прочности на сжатие бактериального бетона можно использовать любое из уравнений (5.1)–(5.6), поскольку различия между полученными значениями незначительны.

5.3 Моделирование процесса самовосстановления образца из фиброармированного цементного раствора в присутствии инкорпорированных бактерий

Выбираются три параметра, среди которых: длительность восстано-

ния, виды бактерий и тип материала-носителя, которые влияют на все отклики/свойства, а именно прочность на сжатие, сорбционную способность, проникающую способность хлорид-ионов и скорость ультразвукового импульса для образцов из фиброармированного цементного раствора, включающих бактерии. Для оптимизации модели для каждого отклика использовали результаты $4^2 2^1$ полнофакторного планирования экспериментов и регрессионную модель. Другими словами, в проведенных экспериментах использовали четыре уровня длительности восстановления и видов бактерий, а также два уровня типов материала-носителя. Каждый эксперимент повторяли три раза, поскольку при использовании среднего выборочного значения для оценки влияния фактора в эксперименте репликация позволяет получить более точную оценку этого эффекта, и если факторы шума изменяются, повторные испытания могут выявить их влияние. Метод ANOVA применили для средних значений всех откликов отдельно. Затем был выполнен анализ методом регрессии и выбрана лучшая модель для среднего значения каждой переменной отклика. Помимо этого, проведенное исследование уникально в том смысле, что полученные модели позволяют идентифицировать основные первичные факторы и их взаимодействия, которые влияют на моделируемые реакции в фиброармированном цементном растворе.

5.3.1 Полнофакторное планирование эксперимента

Поскольку проведены испытания со всеми возможными комбинациями уровней факторов, имеется достаточно данных для выбора $4^2 2^1$ полнофакторного плана и анализа для четырех откликов самовосстановления: прочность на сжатие, сорбционная способность, проникающая способность хлорид-ионов и значение UPV. Для $4^2 2^1$ факторного планирования требуются все возможные комбинации максимального и минимального уровней трех проанализированных параметров процесса. Это позволяет в дополнение к основ-

ным факторам анализировать влияние всех двух- и трехфакторных взаимодействий. Поэтому для учета факторов шума необходимо иметь 32 комбинации уровней различных параметров и три повторения условий каждого эксперимента. В результате для каждой переменной отклика проводили 96 экспериментов. Такое статистическое моделирование было предварительной попыткой идентифицировать процесс самовосстановления через различные интервалы времени с различными видами бактерий и материалов-носителей. Основное внимание уделяли разработке смеси, которая проявляла бы способность к самовосстановлению. Следовательно, выбранные факторы определяли подбор состава смеси и процедуру самовосстановления. Факторы окружающей среды – температуру и влажность в данном исследовании не рассматривали, поскольку это привело бы к чрезвычайно сложной схеме эксперимента. Поэтому основными учитываемыми факторами были возраст восстановления, виды бактерий, используемых в цементной смеси, и типы материалов-носителей. Основные факторы и их уровни приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Факторы и их уровни

Фактор	Название	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3	Уровень 4
A	Период восстановления, дни	7	120	180	240
B	Вид бактерий	Без бактерий	<i>S. ureae</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. pasteurii</i>
C	Тип материала-носителя	Цеолит	Пемза	-	-

Распределение уровней выполняли согласно возрастающему значению прочности на сжатие цементного раствора, значению UPV и уменьшающемуся значению сорбционной способности и проникающей способности хлорид-ионов RCPT в качестве показателей самовосстановления. Для всех откликов выполняли полный факторный анализ и общий линейно-регрессионный анализ. В последующих разделах подробно анализируются результаты моделирования каждого отклика/свойства (индикатора процесса самовосстановления), полученные с применением пакета программ MINITAB.

5.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом является значение проникающей способности хлоридов

В таблице В.1 приложения В приведены данные дисперсионного анализа для средних значений RCP армированного волокном цементного раствора. Из этой таблицы можно выбрать менее значимые факторы, отслеживая значения Р, которые должны быть $<0,05$, чтобы стать значимыми при 95% уровне достоверности. Поэтому после их отслеживания, анализ выполнили еще раз. Исключив незначительные взаимодействия, повторно разработали согласованную модель. Из приведенных в таблице В.1 данных видно, что, помимо первичных факторов, таких как возраст восстановления (А), виды бактерий (В) и типы материалов-носителей (С), только двухфакторное взаимодействие АВ (Возраст восстановления • Виды бактерий) оказалось значительным. Следовательно, при повторном согласовании модели другие двухфакторные взаимодействия, такие как ВС (Виды бактерий • Типы материалов-носителей), АС (Возраст восстановления • Типы материалов-носителей) и трехфакторное взаимодействие ABC (Возраст восстановления • Виды бактерий • Типы материалов-носителей) были опущены, поскольку несущественно влияли на значения RCP для армированного волокном цементного раствора.

Незначимость взаимодействий ВС и АС также видна из графика двухфакторного взаимодействия, приведенного на рисунке 5.7. Ось Х каждого столбца и ось у каждой строки представляют уровни соответствующего фактора. Каждая строка соответствует разным уровням второго параметра. Поскольку две линии, соответствующие взаимодействиям ВС (Типы бактерий • Типы материалов-носителей) и АС (Возраст самовосстановления • Типы материалов-носителей), почти параллельны/совпадают, их влияние на значение RCP может быть принято как незначительное. Относительно высокие значения Р, которые относятся к взаимодействиям АС и ВС, подтверждают их не-

значительность. Тем не менее вид графика АВ (Возраст самовосстановления • Виды бактерий) свидетельствует о сильном взаимодействии между этими параметрами, а именно непараллельность/несовпадение линий на графике взаимодействия, что доказывают результаты, полученные методом ANOVA.

Из взаимодействия между факторами А и В видно, что отклонение значений RCP уровня 1 (без бактерий) фактора В значительно выше уровней 2, 3 и 4, соответствующих возрасту 240 дней (уровень 4 фактора А) по сравнению с возрастом 7 дней (уровень 1 фактора А) (см. рисунок 5.7). Это доказывает, что вызванное бактериями образование осадка значительно уменьшало значение RCP в течение длительного времени, что увеличивало эффективность самовосстановления.



Рисунок 5.7 – Графики двухфакторного взаимодействия для среднего значения параметра RCP фиброармированного цементного раствора

Графики остатков модели для средних значений RCP для фиброармированного цементного раствора приведены на рисунках 5.8 и 5.9.

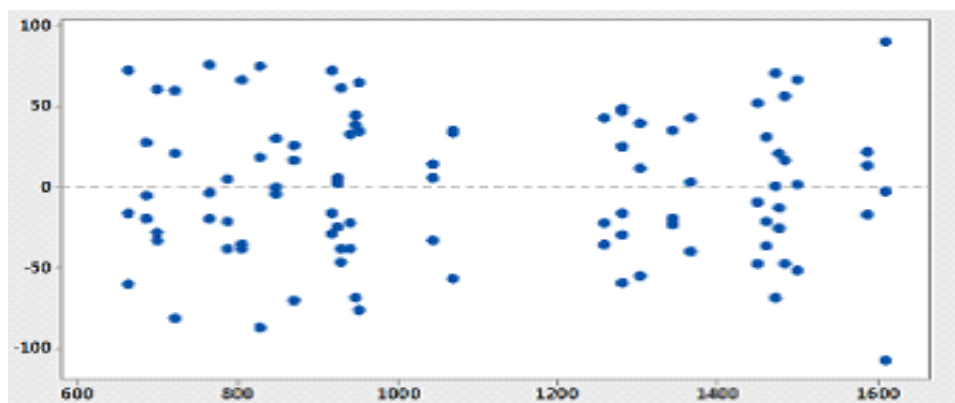


Рисунок 5.8 – Зависимость остатков от установленных значений полнофакторной модели, созданной на основании данных метода ANOVA для параметра RCP

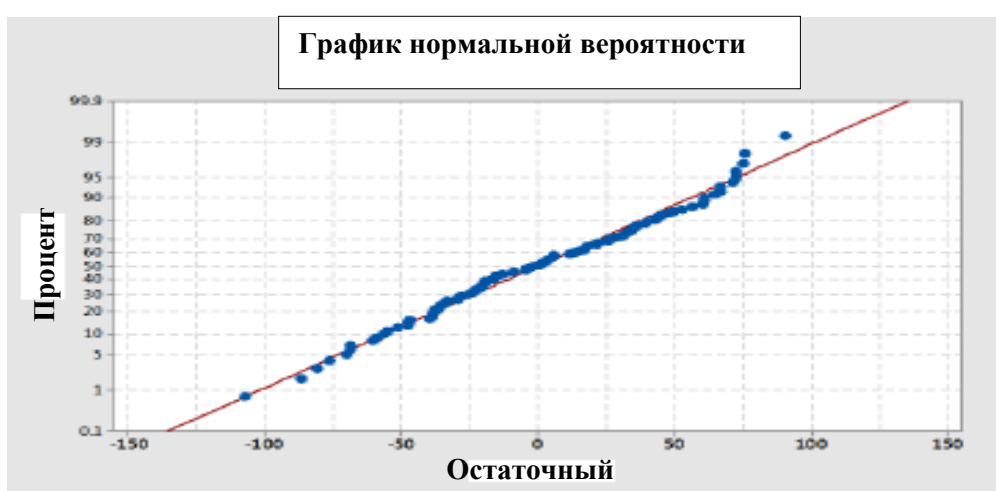


Рисунок 5.9 – График нормального распределения остатков для полной факторной модели, полученной на основании метода ANOVA для параметра RCP

Рисунок 5.8 свидетельствует, что предположение о том, что для всех уровней параметров независимого процесса дисперсия величины погрешности является постоянной, не опровергается. Из рисунка 5.9 также следует, что на графике нормальной вероятности существует линейный тренд, указывающий на то, что предположение об ошибке, имеющее нормальное распределение вероятности, подтверждается.

На рисунке 5.10 продемонстрированы основные воздействия в виде графика средних значений отклика для каждого уровня параметра плана. Два предыдущих рисунка показывают, что воздействия основных факторов, а именно возраста восстановления (А) и вида бактерий (В), оказались статистически значимыми для увеличения характеристик процесса самовосстановле-

ния путем снижения значений RCP для фиброармированного цементного раствора, поскольку изменения от одного уровня к другому являются высокими для обоих факторов. Кроме того, видно, что в случае фактора А изменения от уровня 1 (7 дней) до уровня 2 (120 дней) очень велики по сравнению с изменениями от уровня 2 до уровня 3 (180 дней) и от уровня 3 до уровня 4 (240 дней). Это свидетельствует о том, что основное снижение значений RCP происходило в период от уровня 1 до уровня 2. Иными словами, как и ожидалось, самовосстановление в большей степени реализуется в период с 7-го до 120-го дня, а эффект от процесса восстановления в период с 120-го до 240-го дня значительно сократился. Подтверждением является тот факт, что наименьшее значение RCP было получено после 240 дней восстановления. Аналогичным образом в отношении фактора В установлено, что изменение уровня 1 (без бактерий) до уровня 2 (бактерии вида *S. ureae*) весьма заметно. Кроме того, существует значительная динамика от уровня 2 до уровня 3 (бактерии вида *B. subtilis*) и от уровня 3 до уровня 4 (бактерии вида *S. pasteurii*). Также установили, что по сравнению с двумя другими видами бактерий наилучшую эффективность восстановления обеспечили бактерии *S. pasteurii* (уровень 4). Однако эффективность *B. subtilis* также примечательна, поскольку при переходе от уровня 3 к уровню 4 наблюдали незначительные изменения. Этот результат означает, что бактерии играют значительную роль в снижении значений RCP, повышая тем самым эффективность самовосстановления. Однако, как видно из рисунка 5.10, тип материала-носителя (С) не оказывает большого влияния на уменьшение значений RCP, поскольку его изменение от уровня 1 (цеолит) до уровня 2 (пемза) незначительно по сравнению с изменением значений RCP при переходе от А к В. Поэтому можно сделать вывод, что выбранные материалы-носители обеспечивают почти одинаковую защиту бактерий, а небольшое изменение может быть связано с различием в размерах пор их матрицы.



Рисунок 5.10 – График основных воздействий на среднее значение RCP в армированном волокном цементном растворе

Как видно из рисунка 5.10 оптимальными точками являются 4-й уровень для возраста восстановления (240 дней), 4-й уровень для видов бактерий (*S. pasteurii*) и 2-й уровень для типа материала-носителя (пемза). Также для определения оптимального состояния необходимо учитывать значительные двухфакторные взаимодействия. Из графика взаимодействия (рисунок 5.7) видно, что оптимальными уровнями для членов, характеризующих взаимодействия, являются А4×В4, которые совпадают с оптимальными уровнями основных воздействий. Оптимальные точки обозначаются А4В4С2. Это соответствует 12-му испытанию в полнофакторном эксперименте.

5.3.2.1 Регрессионная модель средних значений проникающей способности хлоридов

В таблице В.2 приложения В показаны результаты обработки с помощью пакета прикладных программ MINITAB данных дисперсионного анализа для проведения анализа методом регрессии. Представленную в таблице В.2 повторно согласованную модель разработали путем исключения незначительных факторов взаимодействия, таких как АС и ВС. Ниже приведено характеристическое уравнение регрессии для текущей модели.

$$\begin{aligned}
\text{Величина RCP} = & 1\,100,97 + 402,41A_1 - 31,47A_2 - 146,84A_3 - 224,09A_4 + \\
& + 276,91B_1 - 17,34B_2 - 117,22B_3 - 142,34B_4 + 11,28C_1 - 11,28C_2 - \\
& - 183,3A_1 \cdot B_1 - 0,0A_1 \cdot B_2 + 84,8A_1 \cdot B_3 + 98,5A_1 \cdot B_4 + 8,1A_2 \cdot B_1 + 3,3A_2 \cdot B_2 - \\
& - 12,3A_2 \cdot B_3 + 0,8A_2 \cdot B_4 + 61,0A_3 \cdot B_1 - 1,3A_3 \cdot B_2 - 22,4A_3 \cdot B_3 - 37,3A_3 \cdot B_4 + \\
& + 114,2A_4 \cdot B_1 - 2,0A_4 \cdot B_2 - 50,2A_4 \cdot B_3 - 62,0A_4 \cdot B_4 \dots
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Здесь и в других уравнениях A – возраст восстановления; B – тип бактерий; C – тип материала-носителя; 1, 2, 3, 4 – уровни.

5.3.3 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом являются средние значения первичной сорбционной способности

В таблице В.3 приложения В приведены данные дисперсионного анализа для средней первичной сорбции армированного волокном цементного раствора. Как и в предыдущем случае, выбрали менее значимые факторы путем отслеживания значений P . По этой причине после рассмотрения значений P и исключения незначительных взаимодействий провели анализ и разработали повторно согласованную модель. Из таблицы В.3 видно, что, помимо первичных факторов, таких как возраст восстановления (A), виды бактерий (B) и типы материалов-носителей (C), только двухфакторное взаимодействие AB (Возраст восстановления • Виды бактерии) является значимым. В то же время другими взаимодействиями пренебрегли при повторном согласовании модели, поскольку они незначительно влияли на величину первичной сорбционной активности армированного волокном цементного раствора.

На рисунке 5.11 изображены графики 2-факторного взаимодействия в случае первичной сорбционной способности. Как и в случае значений RCP , такие двухфакторные взаимодействия, как BC и AC , оказались несущественными. Относительно большие значения P для взаимодействий AC и BC подтверждают этот вывод. Тем не менее на графике AB (Возраст восстановления • виды бактерий) видно наличие сильного взаимодействия между эти-

ми параметрами, что подтверждает непараллельность линий, которые соответствуют полученным методом ANOVA результатам.

Подобно результатам RCP, взаимодействие между факторами А и В показывает, что отклонение значений сорбционной способности уровня 1 (без бактерий) фактора В выше, чем уровней 2, 3 и 4 фактора В для 240 дней (уровень 4 фактора А) по сравнению с 7 днями (уровень 1 фактора А) (см. рисунок 5.11). Это подтверждает, что вызванное бактериями осаждение необходимых для самовосстановления продуктов в долгосрочной перспективе значительно снижает сорбционную способность, что повышает эффективность самовосстановления.

Графики остатков для модели средней сорбционной способности фиброармированного цементного раствора приведены на рисунках 5.12 и 5.13. Согласно рисунку 5.12, предположение о наличии постоянной величины дисперсии погрешности для всех уровней независимых параметров процесса не опровергается. Из рисунка 5.13 ясно следует, что выполняется нормальное распределение вероятностей.

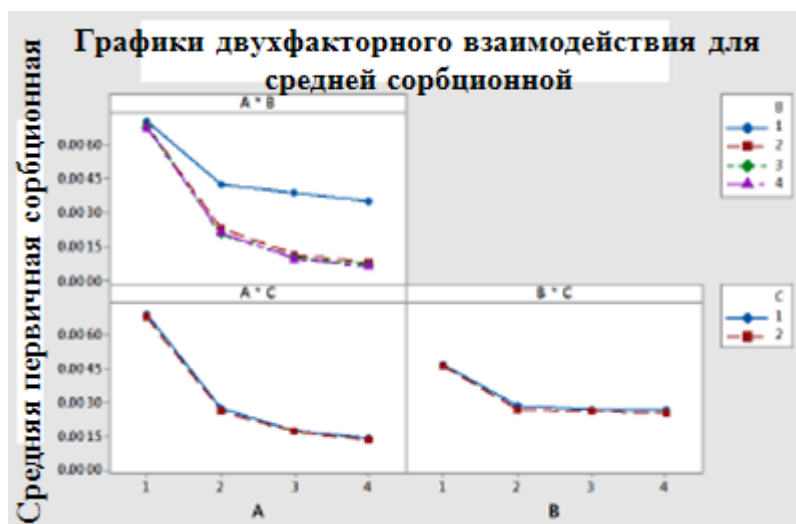


Рисунок 5.11 – Графики двухфакторного взаимодействия для средней сорбционной способности фиброармированного цементного раствора



Рисунок 5.12 – Сравнение остатков с установленными значениями полнофакторной модели, построенной методом ANOVA для первичной сорбционной способности

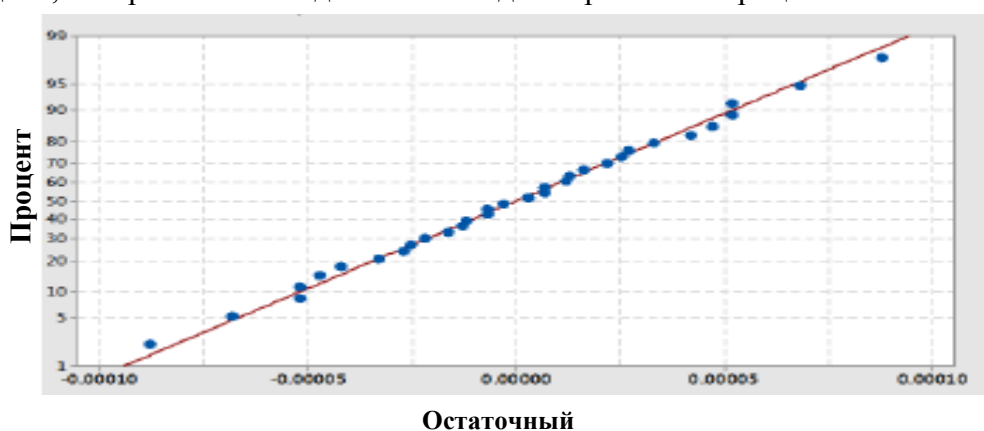


Рисунок 5.13 – График нормального распределения остатков для полной факторной модели, полученной на основании данных ANOVA для первичной сорбционной способности

На рисунке 5.14 показан график основных воздействий на среднюю первичную сорбционную способность.

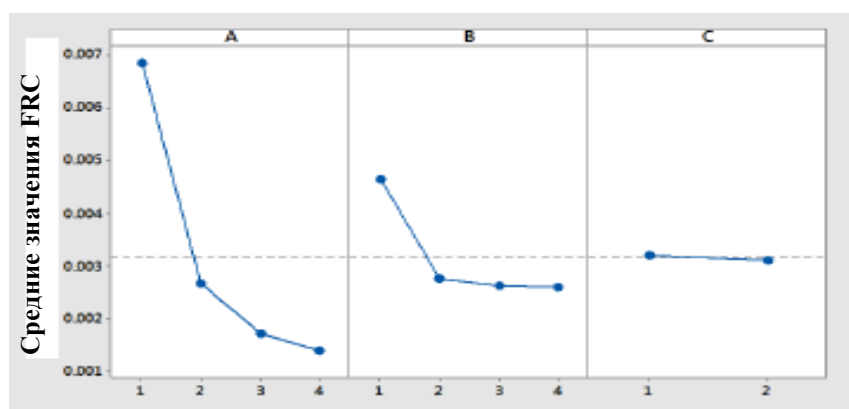


Рисунок 5.14 – График основных воздействий в случае сорбционной способности фиброармированного цементного раствора

В соответствии с результатами RCPT из двух предыдущих рисунков следует, что основные воздействия, а именно период восстановления (А) и виды бактерий (В), оказываются статистически значимыми для повышения характеристик самовосстановления путем снижения сорбционной способности фиброармированного цементного раствора, поскольку изменения при переходе с одного уровня на другой высоки для обоих факторов. Кроме того, в случае фактора А изменения при переходе с уровня 1 (7 дней) до уровня 2 (120 дней) очень высоки по сравнению с изменениями при переходе с уровня 2 до уровня 3 (180 дней) и с уровня 3 до уровня 4 (240 дней). Это указывает на то, что основное снижение сорбционной способности также происходило в интервале между уровнями 1 и 2. То есть, как и в случае результатов по RCPT, значительное самовосстановление произошло в период с 7-го до 120-го дня, тогда как эффект восстановления в период со 120-го до 240-го дня был, как правило, незначительным. Несомненно, самое низкое значение сорбционной способности получили на 240-й день восстановления. В случае фактора В установили, что переход от уровня 1 (без бактерий) до уровня 2 (бактерии вида *S. ureae*) очень значительны (см. рисунок 5.14). Этот результат доказывает, что природа бактерий играет значительную роль в снижении сорбционной способности, тем самым повышая эффективность самовосстановления. Видно, что отклонения сорбционной способности для бактерий видов *B. subtilis* и *S. pasteurii* почти одинаковы, а отклонение при переходе от уровня 2 (*S. ureae*) до уровня 4 (*B. subtilis*) очень мало. Следовательно, можно сделать вывод, что бактерии видов *B. subtilis* и *S. pasteurii* обладают очень хорошей эффективностью заживления в контексте сорбционной способности. Как показали результаты RCP, типы материала-носителя (С) не оказывают большого влияния на снижение сорбционной способности, поскольку ее изменение при переходе от уровня 1 (цеолит) до уровня 2 (пемза) незначительно. Поэтому мы сделали вывод, что выбранные материалы-носители не оказывают большого влияния на уменьшение сорбционной способности.

Оптимальными точками являются 4-й уровень для возраста восстановления (240 дней), 4-й уровень для типов бактерий (*S. pasteurii*) и 2-й уровень для типа материала-носителя (пемза) (см. рисунок 5.14). Из графика взаимодействия (см. рисунок 5.11) видно, что оптимальными уровнями для членов взаимодействия являются A4×B4, которые совпадают с оптимальными уровнями основных воздействий. Оптимальные точки обозначаются A4B4C2. Это соответствует 32-му испытанию в полном факторном эксперименте.

5.3.3.1 Регрессионная модель средней сорбционной способности

Характеристическое уравнение регрессии для модели сорбционной способности выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Первичная сорбционная способность} = & 0,003\ 165 + 0,003\ 691A1 - \\ & - 0,000\ 491A2 - 0,001429A3 - 0,001\ 771A4 + 0,001\ 492B1 - 0,000\ 399B2 - \\ & - 0,000\ 530B3 - 0,000\ 563B4 + 0,000\ 047C1 - 0,000\ 047C2 - 0,001\ 323A1 \cdot B1 + \\ & + 0,000\ 358A1 \cdot B2 + 0,000\ 504A1 \cdot B3 + 0,000\ 462A1 \cdot B4 + 0,000\ 073A2 \cdot B1 + \\ & + 0,000\ 044A2 \cdot B2 - 0,000\ 104A2 \cdot B3 - 0,000\ 013A2 \cdot B4 + 0,000\ 622A3 \cdot B1 - \\ & - 0,000\ 207A3 \cdot B2 - 0,000\ 196A3 \cdot B3 - 0,000\ 218A3 \cdot B4 + 0,000\ 629A4 \cdot B1 - \\ & - 0,000\ 195A4 \cdot B2 - 0,000\ 204A4 \cdot B3 - 0,000\ 231A4 \cdot B4... \end{aligned} \quad (5.8)$$

5.3.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом является среднее значение скорости ультразвукового импульса

В таблице В.4 приложения В приведены данные, полученные методом ANOVA для среднего значения UPV. Видно, что все двухфакторные взаимодействия значимы, потому что им соответствует значение $P < 0,05$ для уровня достоверности 95 %. Более того, сильное взаимодействие между параметрами можно заметить из графика взаимодействия (см. рисунок 5.15) из-за непараллельности на участке взаимодействия линий, полученных методом ANOVA.

При рассмотрении взаимодействия между А (возраст восстановления) и В (виды бактерий) для уровня 1 (7 дней) фактора А значение параметра UPV в случае использования бактерий *B. subtilis* (уровень 3 фактора В) несколько меньше, чем для бактерий вида *S. ureae* (уровень 2 фактора В). Напротив, значение UPV немного выше в случае бактерий *B. subtilis* по сравнению с бактериями *S. ureae* для уровня 3 (180 дней) и уровня 4 (240 дней) фактора А. Также отметили, что разница между величиной UPV для образцов с включенными бактериями и без них растет с увеличением уровней фактора А. То есть значение UPV у обработанного бактериями погруженного в воду 240-дневного образца намного выше, чем у образца, не содержащего бактерий. Это может быть обусловлено заполнением трещин и пор выработанными бактериями минеральными осадками в течение более длительного периода времени.

На графике взаимодействия (см. рисунок 5.15) между возрастом восстановления (А) и типом материала-носителя (С), а также видами бактерий (В) и типом материалов-носителей (С) показана лишь незначительная непараллельность.

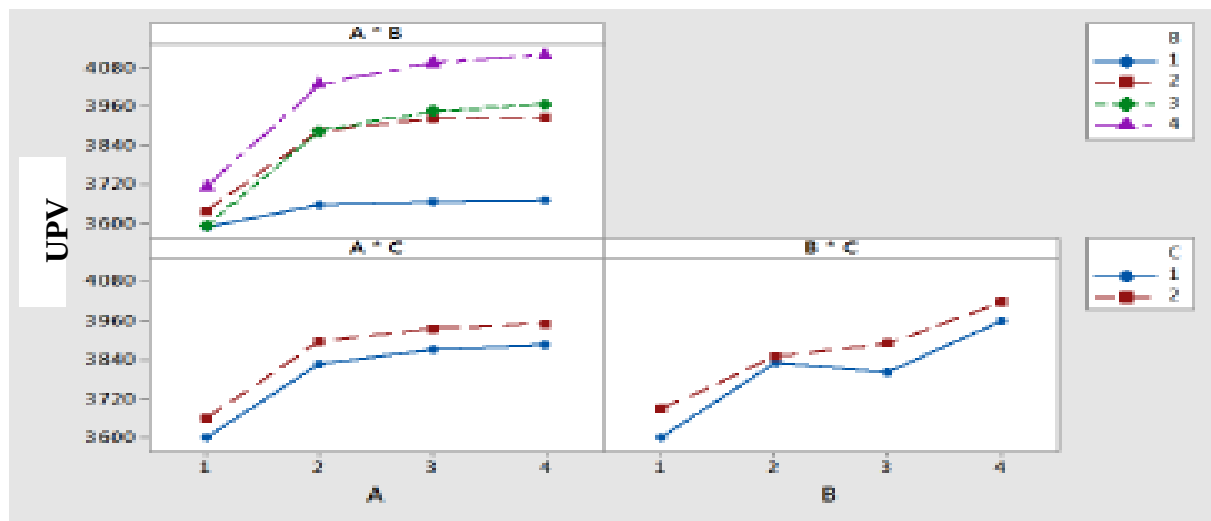


Рисунок 5.15 – График двухфакторного взаимодействия для параметра UPV в фиброармированном цементном растворе

На рисунках 5.16 и 5.17 соответственно показаны график остатков и график нормального распределения. Видно, что последний имеет линейный вид, и предположение о нормальности подтверждается. Никакой очевидной разницы между графиком остатков и графиком установленных значений выбранной модели не наблюдали. Следовательно, выполняется допущение о постоянной дисперсии погрешности.

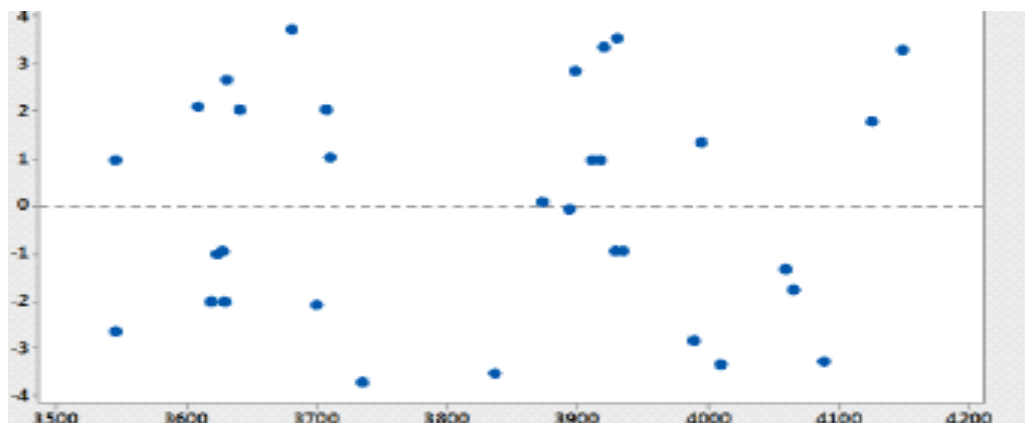


Рисунок 5.16 – Сравнение остатков и установленных значений полнофакторной модели, созданной на основании данных ANOVA для параметра UPV

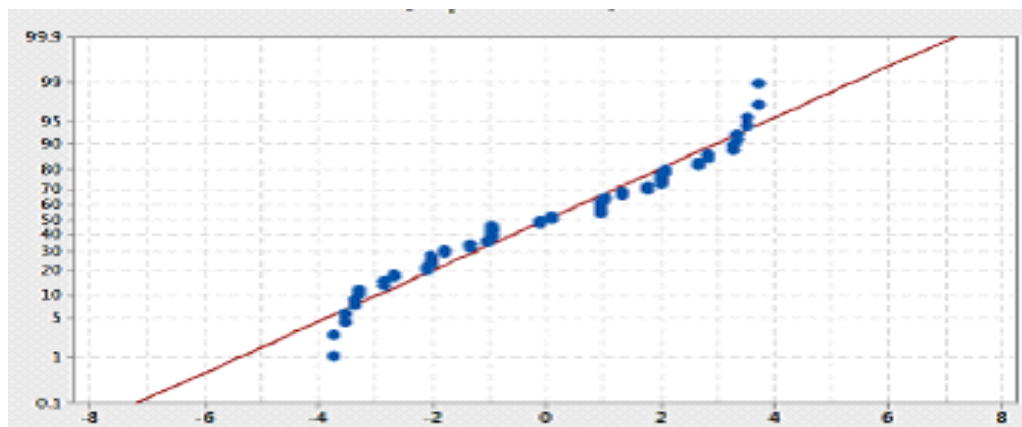


Рисунок 5.17 – График нормального распределения остатков для полной факторной модели, полученной на основании данных ANOVA для значений UPV

На рисунке 5.18 проиллюстрировано основное воздействие на среднее значение UPV. Полученное значение показателя является максимальным на 4-м уровне (240 дней) фактора А. Однако следует отметить, что его увеличение после 120 дней восстановления (уровень 2) значительно снижается, а при пе-

переходе от уровня 3 (180 дней) до уровня 4 (240 дней) изменение ничтожно мало. Это указывает на то, что самовосстановление главным образом произошло за период от 7-го до 120-го дня. График основного воздействия фактора В показал, что значение UPV образцов с инкорпорированными бактериями (уровни 2, 3 и 4) намного выше, чем у образца без бактерий (уровень 1). Этот результат показывает роль бактерий в повышении эффективности самовосстановления. Кроме того, из рисунка 5.18 следует, что значение UPV в случае использования бактерий *S. pasteurii* (уровень 4) выше, чем для двух других видов бактерий. В то же время для бактерий *S. ureae* (уровень 2) и *B. subtilis* (уровень 3) эти показатели оказались очень близкими после рассмотрения графика взаимодействия (рис. 5.15) наряду с графиком основных воздействий (рисунок 5.18). Поэтому для значения UPV можно сделать вывод, что бактерии *S. pasteurii* проявляют большую эффективность самовосстановления. В отличие от двух других откликов, а именно RCP и сорбционной способности, значение UPV у образца с пемзой (уровень 2) намного выше, чем у образца с цеолитом.

Таким образом оптимальными точками являются 4-й уровень для возраста восстановления (240 дней), 4-й уровень для видов бактерий (*S. pasteurii*) и 2-й уровень для типа материала-носителя (пемза) (см. рисунок 5.18). Из графика взаимодействия (см. рисунок 5.15) видно, что оптимальные уровни для членов взаимодействия составляют A4×B4, которые совпадают с оптимальными уровнями основных воздействий. Оптимальные точки обозначаются A4B4C2. Это соответствует 28-му испытанию в полнофакторном эксперименте.

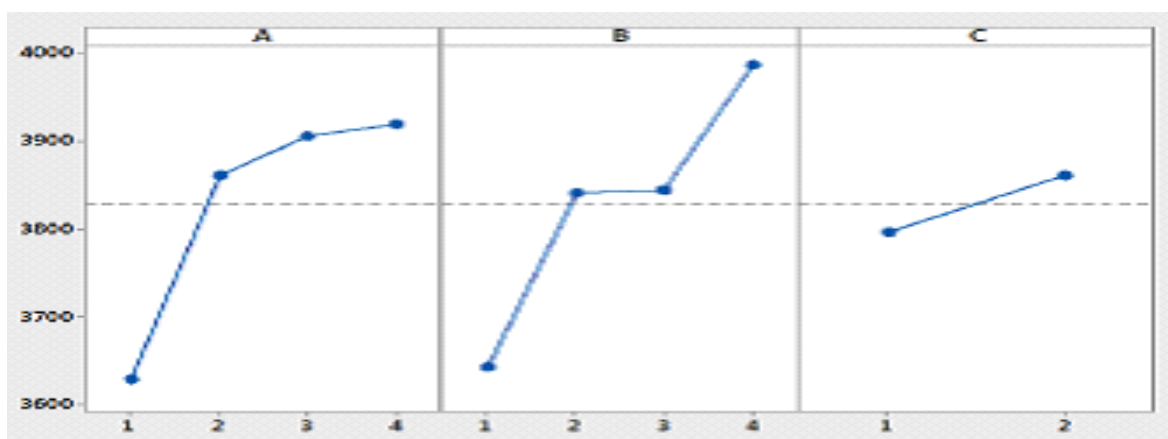


Рисунок 5.18 – График основных воздействий на значение UPV фиброармированного цементного раствора

5.3.3.3 Регрессионная модель среднего значения скорости ультразвукового импульса

Характеристическое уравнение регрессии для модели UPV записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 UPV = & 3\,829,47 - 199,094A_1 + 33,031A_2 + 76,156A_3 + 89,906A_4 - 185,719B_1 + \\
 & + 12,031B_2 + 15,656B_3 + 158,031B_4 - 31,656C_1 + 31,656C_2 + 143,34A_1 \cdot B_1 - \\
 & - 6,41A_1 \cdot B_2 - 57,03A_1 \cdot B_3 - 79,91A_1 \cdot B_4 - 21,28A_2 \cdot B_1 + 8,97A_2 \cdot B_2 + 5,34A_2 \cdot B_3 + \\
 & + 6,97A_2 \cdot B_4 - 55,91A_3 \cdot B_1 + 2,34A_3 \cdot B_2 + 22,22A_3 \cdot B_3 + 31,34A_3 \cdot B_4 - 66,16A_4 \cdot B_1 - \\
 & - 4,91A_4 \cdot B_2 + 29,47A_4 \cdot B_3 + 41,59A_4 \cdot B_4 + 2,531A_1 \cdot C_1 - 2,531A_1 \cdot C_2 - 2,094A_2 \cdot C_1 + \\
 & + 2,094A_2 \cdot C_2 - 0,469A_3 \cdot C_1 + 0,469A_3 \cdot C_2 + 0,031A_4 \cdot C_1 - 0,031A_4 \cdot C_2 - \\
 & - 11,844B_1 \cdot C_1 + 11,844B_1 \cdot C_2 + 23,156B_2 \cdot C_1 - 23,156B_2 \cdot C_2 - 13,219B_3 \cdot C_1 + \\
 & + 13,219B_3 \cdot C_2 + 1,906B_4 \cdot C_1 - 1,906B_4 \cdot C_2 \dots
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

5.3.4 Результаты статистического анализа в случае, когда отклик представляет среднюю прочность на сжатие

В отличие от трех других откликов, таких как RCP, сорбционная способность и UPV, для прочности на сжатие уровни фактора А (возраст восстановления) выбираются как уровень 1 – для 7 дней, уровень 2 – для 28, уровень 3 – для 90 и уровень 4 – для 180 дней, что обусловлено общей практикой

проведения испытаний на прочность на сжатие. Уровни для двух других факторов прежние.

В таблице В.5 приложения В приведены полученные методом ANOVA данные для средней прочности на сжатие. Видно, что все двухфакторные взаимодействия значимы в случае средней прочности на сжатие, что подтверждает значение $P < 0,05$. Кроме того, о сильном взаимодействии между параметрами свидетельствует непараллельность линий на графике взаимодействия, полученном методом ANOVA (рисунок 5.19).

При рассмотрении взаимодействия между факторами А и В для уровня 1 (7 дней) и 2 (28 дней) величина прочности на сжатие образцов в присутствии бактерий *B. subtilis* (уровень 3 фактора В) немного выше, чем при использовании *S. pasteurii* (уровень 4 фактора В). В то же время для уровня 3 (90 дней) и 4 (180 дней) фактора А этот показатель немного выше для бактерий вида *S. pasteurii*. Также установлено, что изменение прочности на сжатие обработанного бактериями образца по сравнению с образцом без бактерий увеличивается, когда уровень возраста восстановления (А) изменяется от 2 (28 дней) до 4 (180 дней). Другими словами, в возрасте 180 дней прочность на сжатие образца, включающего бактерии, намного выше, чем у образца без них, что может быть обусловлено образованием бактериями осадка в течение длительного времени.

График взаимодействия (см. рисунок 5.19) между возрастом восстановления (А) и типом материала-носителя (С) свидетельствует, что в 90 (уровень 3) и 180 дней (уровень 4) образец с цеолитом показал большую прочность на сжатие по сравнению с образцом, содержащим пемзу, хотя разница незначительная. Однако в 7 (уровень 1) и 28 дней (уровень 2) образец с пемзой имел большую прочность. Мы установили, что включенные и в цеолит, и в пемзу бактерии всех видов имеют почти одинаковую активность. Образец без бактерий, содержащий пемзу, имел более высокую прочность, чем такой же образец с цеолитом.

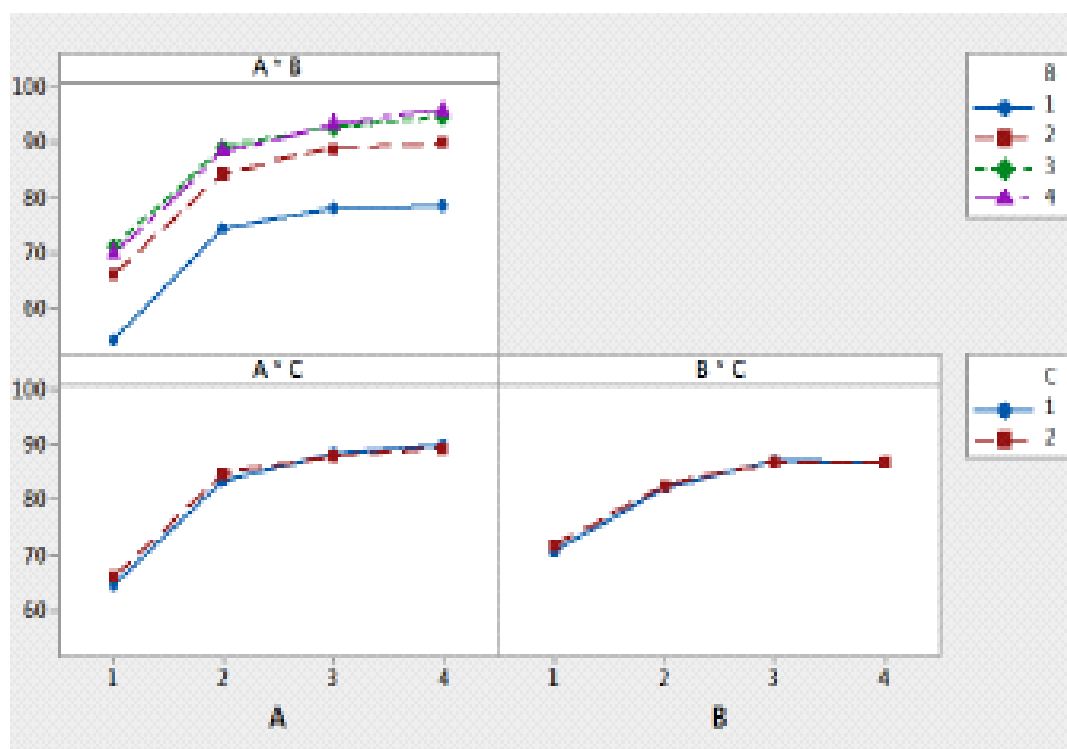


Рисунок 5.19 – График взаимодействия для прочности на сжатие

Графики сравнения остатков и установленных значений (рисунок 5.20) и нормальной вероятности (рисунок 5.21) показывают, что величина погрешности имеет нормальное распределение с постоянной дисперсией. В результате получили адекватную модель, соответствующую среднему отклику.

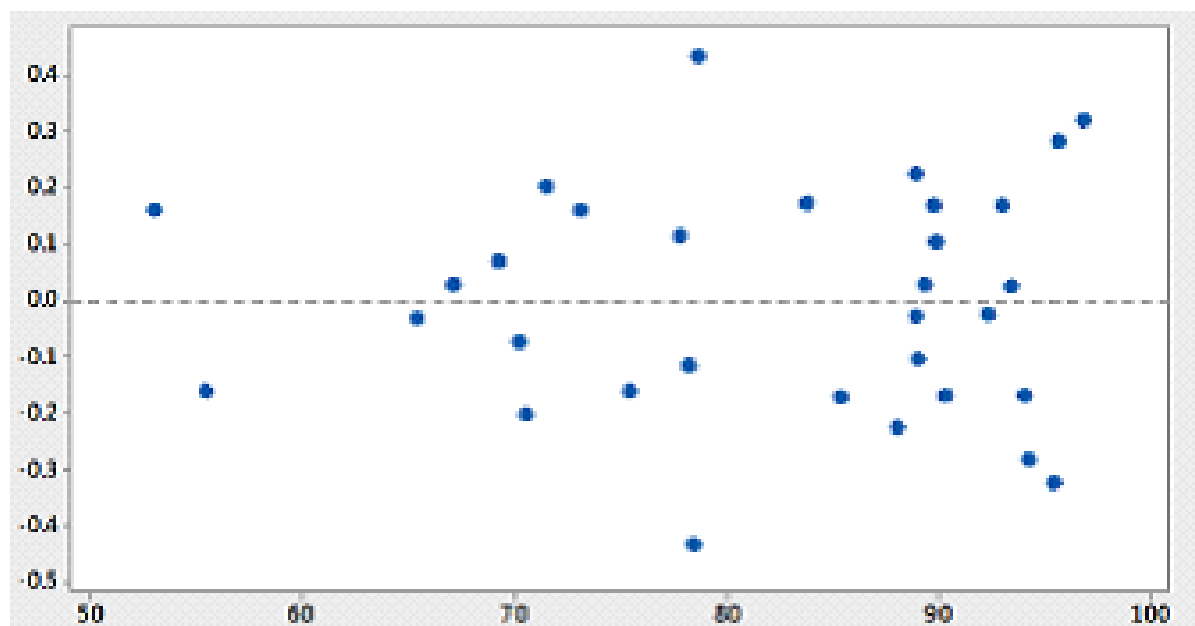


Рисунок 5.20 – Сравнение остатков и установленных значений для прочности на сжатие

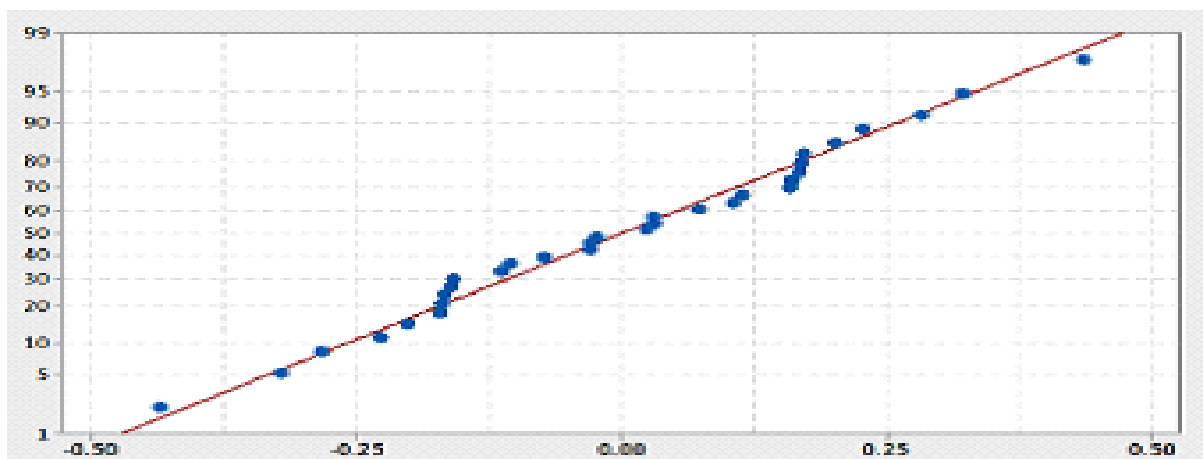


Рисунок 5.21 – График нормального распределения остатков для полной факторной модели, полученной на основании данных ANOVA для прочности на сжатие

Из графика основного взаимодействия (рисунок 5.22) видно, что, как и ожидалось, прочность на сжатие максимальна на 4-м уровне (180 дней) фактора А. Ее увеличение на 28-й день (уровень 2) значительно снижается. График основного взаимодействия фактора В свидетельствует, что прочность на сжатие у образцов, включающих бактерии (уровни 2, 3 и 4), выше, чем у образцов без них (уровень 1). Это доказывает, что бактерии играют значительную роль в ее увеличении, тем самым повышая эффективность самовосстановления. Кроме того, из рисунка 5.22 видно, что прочность на сжатие у образцов с бактериями вида *B. subtilis* (уровень 3) немного выше, чем в случае использования *S. pasteurii*, однако разница небольшая. В то же время при одновременном рассмотрении графика взаимодействия (рис. 5.19) мы отметили, что прочность на сжатие является максимальной для образца с бактериями вида *B. subtilis* на 7-й и 28-й день, а для образца с бактериями вида *S. pasteurii* на 90-й и 180-й. Это может быть обусловлено их жизнедеятельностью. У образцов с бактериями вида *S. ureae* изучаемый показатель намного меньше по сравнению с образцами с двумя другими их видами. Поэтому сделан вывод, что *B. subtilis* и *S. pasteurii* обладают большей эффективностью в качестве средства для самовосстановления в контексте прочности на сжатие. Что касается типа материала-носителя (фактор С), видно, что образцы с пемзой (уровень 2) обладают боль-

шей прочностью на сжатие, чем образцы с цеолитом (уровень 1), хотя различие очень мало.

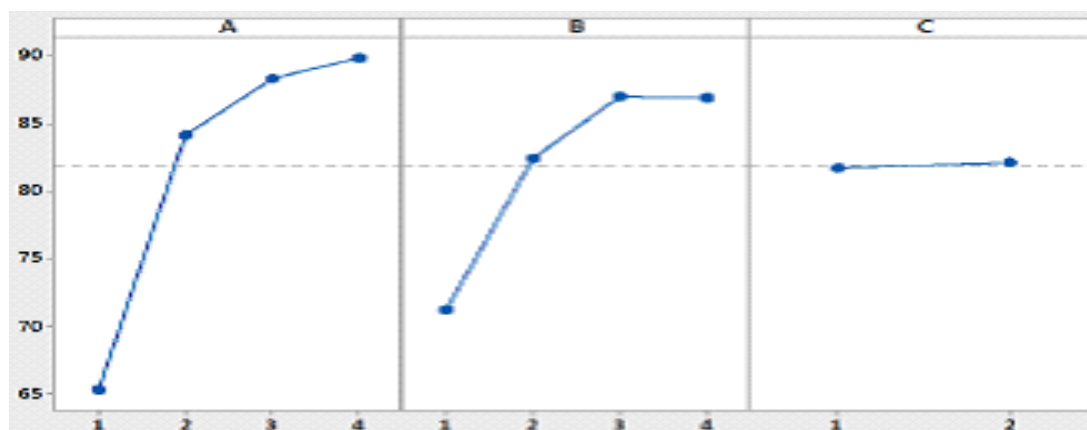


Рисунок 5.22 – График основных воздействий для прочности на сжатие

Моделирование прочности на сжатие позволило определить, что оптимальными точками являются 4-й уровень для возраста восстановления (180 дней), 3-й уровень для видов бактерий (*B. subtilis*) и 2-й уровень для типа материала-носителя (пемза) (см. рисунок 5.22). График взаимодействия (см. рисунок 5.19) показывает, что оптимальными уровнями для членов, характеризующих взаимодействия, являются A4×B3 по сравнению с оптимальными уровнями основных взаимодействий. Оптимальные точки обозначаются как A4B3C2, что соответствует 58-му испытанию в полном факториальном эксперименте.

5.3.4.1 Регрессионная модель средней прочности на сжатие

Характеристическое уравнение регрессии (уравнение 5.10) для модели прочности на сжатие выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Прочность на сжатие} = & 81,9372 - 16,647A_1 + 2,244A_2 + 6,435A_3 + 7,968A_4 - \\ & 10,677B_1 + 0,540B_2 + 5,132B_3 + 5,005B_4 - 0,2128C_1 + 0,2128C_2 - \\ & - 0,393A_1 \cdot B_1 + 0,390A_1 \cdot B_2 + 0,588A_1 \cdot B_3 - 0,585A_1 \cdot B_4 + 0,756A_2 \cdot B_1 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 0,162A_2 \cdot B_2 + 0,142A_2 \cdot B_3 - 0,737A_2 \cdot B_4 + 0,305A_3 \cdot B_1 + 0,202A_3 \cdot B_2 - \\
& \quad 0,634A_3 \cdot B_3 + 0,127A_3 \cdot B_4 - 0,668A_4 \cdot B_1 - 0,430A_4 \cdot B_2 - \\
& \quad 0,097A_4 \cdot B_3 + 1,195A_4 \cdot B_4 - \\
& - 0,557A_1 \cdot C_1 + 0,557A_1 \cdot C_2 - 0,508A_2 \cdot C_1 + 0,508A_2 \cdot C_2 + 0,478A_3 \cdot C_1 - \\
& \quad 0,478A_3 \cdot C_2 + 0,588A_4 \cdot C_1 - 0,588A_4 \cdot C_2 - 0,490B_1 \cdot C_1 + 0,490B_1 \cdot C_2 - \\
& - 0,100B_2 \cdot C_1 + 0,100B_2 \cdot C_2 + 0,292B_3 \cdot C_1 - 0,292B_3 \cdot C_2 + 0,298B_4 \cdot C_1 - \\
& \quad - 0,298B_4 \cdot C_2 \dots
\end{aligned} \tag{5.10}$$

5.3.5 Валидация предлагаемой модели

5.3.5.1. Верификация предлагаемой модели с использованием существующих данных

Для проверки действенности разработанных регрессионных моделей недостает данных ранее проведенных экспериментальных исследований. В настоящей научно-исследовательской работе они смоделированы на основе трех из шести параллельных испытаний фиброармированного цементного раствора для прогнозирования таких характеристик процесса самовосстановления, как проникающая способность хлорид-ионов и первичная сорбционная способность. Остальные три репликации каждой характеристики использовали для верификации его точности. Для образцов из фиброармированного цементного раствора построили графические зависимости для сравнения прогнозных значений с экспериментально полученными. В то же время разработали регрессионные модели экспериментальных данных, полученных на двух репликациях армированного волокном цементного раствора для прогнозирования значений UPV. Оставшийся образец использовали для проверки точности модели. Экспериментальные данные, полученные для образцов обычного цементного раствора с отверстиями, также использовали для проверки всех ранее разработанных моделей регрессии. Прочность на сжатие образцов из ЕСС была использована для проверки соответствия регрессионной модели. Однако для ЕСС недо-

статочны данных ранее проведенных испытаний относительно их сорбционной способности, RCP и UPV.

В таблицах 5.8–5.11 приведены прогнозируемые значения RCP (Y') для образцов из фиброармированного цементного раствора в сравнении с экспериментальными значениями (Y) как для армированного волокном, так и для обычного цементного раствора возрастом 7, 120, 180 и 240 дней. Видно, что отклонения между ними фиброармированного цементного раствора составляют от $-0,14$ до $+1,23$ % за 7 дней, от $-2,07$ до $+1,75$ % за 120 дней, от $-2,04$ до $+1,43$ % за 180 дней и от $-1,94$ до $+1,24$ % за 240 дней. Это подтверждает, что применение регрессионного моделирования идеально подходит для армированного волокном цементного раствора. В отличие от этого, отклонение для образцов из обычного цементного раствора было значительно выше – от $79,18$ до $79,59$ % в течение 7 дней, от $78,93$ до $78,93$ % за 120 дней, от $78,17$ до $80,72$ % за 180 дней, от $78,91$ до $81,05$ % за 240 дней (см. таблицы 5.8–5.11). Это свидетельствует о том, что регрессионная модель, разработанная для фиброармированного цементного раствора, непригодна для обычного, поэтому для него необходимо разработать отдельную модель.

Таблица 5.8 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений RCP для образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 7 дней

Образец	Фиброармированный раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	1 520	1 501,25	1,23	7 213	1 501,25	79,18
<i>S. ureae</i> + пемза	1 489	1 470,83	1,22	7 145	1 470,83	79,41
<i>B. subtilis</i> + цеолит	1 501	1 489,30	0,77	7 201	1 489,30	79,31
<i>B. subtilis</i> + пемза	1 437	1 452,62	$-1,08$	7 138	1 452,62	79,64
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	1 481	1 467,00	0,94	7 189	1 467,00	79,59
<i>S. pasteurii</i> + пемза	1 450	1 452,08	$-0,14$	7 015	1 452,08	79,30

Таблица 5.9 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений RCP для образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 120 дней

Образец	Фиброармированный раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	1 081	1 069,55	1,05	5 149	1 069,55	79,22

<i>S. ureae</i> + пемза	1 060	1 041,37	1,75	5 098	1 041,37	79,57
<i>B. subtilis</i> + цеолит	942	957,20	– 1,61	4 544	957,20	78,93
<i>B. subtilis</i> + пемза	904	922,76	– 2,07	4 482	922,76	79,41
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	936	934,30	0,18	4 946	934,30	81,10
<i>S. pasteurii</i> + пемза	931	921,62	1,00	4 398	921,62	79,04

Таблица 5.10 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений RCP для образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 180 дней

Образец	Фиброармированный раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	951	945,45	0,58	4 548	945,45	79,21
<i>S. ureae</i> + пемза	939	925,53	1,43	4 426	925,53	79,08
<i>B. subtilis</i> + цеолит	811	827,60	– 2,04	3 760	827,60	77,98
<i>B. subtilis</i> + пемза	798	801,42	– 0,42	3 693	801,42	78,29
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	769	776,70	– 1,00	4 030	776,70	80,72
<i>S. pasteurii</i> + пемза	759	772,28	– 1,74	3 539	772,28	78,17

Таблица 5.11 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений RCP для образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 240 дней

Образец	Фиброармированный раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	878	869,75	0,93	4 198	869,75	79,28
<i>S. ureae</i> + пемза	856	845,33	1,24	4 081	845,33	79,28
<i>B. subtilis</i> + цеолит	711	724,80	– 1,94	3 455	724,80	79,02
<i>B. subtilis</i> + пемза	691	694,12	– 0,45	3 292	694,12	78,91
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	681	677,00	0,58	3 574	677,00	81,05
<i>S. pasteurii</i> + пемза	676	668,08	1,17	2 990	668,08	77,65

Далее (таблицы 5.12–5.15) сравнили предсказанные (Y') и экспериментальные (Y) значения, полученные в ходе испытаний сорбционной способности. Отклонение для 7 дней в случае образца из армированного волокном цементного раствора составляет от – 0,14 до +1,81 % (см. таблицу 5.12), а для 240 дней – от – 3,0 до +2,08 % (см. таблицу 5.15), что указывает на пригодность модели для армированного волокном цементного раствора. Аналогично изменению параметра RCP, наблюдаемая вариабельность сорбционной способности обычного цементного раствора была значительно выше по сравнению с армированным волокном цементным раствором. Изменения варьировались от 31,4 % при 7 днях (см. таблицу 5.12) до 85,8 % при 240 днях

восстановления (см. таблицу 5.15). Такое большое отклонение исключает пригодность этой регрессионной модели для обычного цементного раствора.

Таблица 5.12 – Сравнение прогнозируемой (Y') и экспериментальной (Y) первичной сорбционной способности образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 7 дней

Образец	Фиброармированный Раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,006 989	0,006 862	1,81	0,010 80	0,006 862	37,00
<i>S. ureae</i> + пемза	0,006 662	0,006 768	– 1,59	0,010 26	0,006 768	34,04
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,006 833	0,006 877	– 0,64	0,010 41	0,006 877	33,94
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,006 681	0,006 783	– 1,52	0,009 88	0,006 783	31,37
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,006 792	0,006 802	– 0,14	0,010 87	0,006 802	37,43
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,006 736	0,006 708	0,41	0,010 32	0,006 708	35,01

Таблица 5.13 – Сравнение прогнозируемой (Y') и экспериментальной (Y) первичной сорбционной способности образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 120 дней

Образец	Фиброармированный Раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,002 349	0,002 366	– 0,72	0,005 51	0,002 366	57,04
<i>S. ureae</i> + пемза	0,002 209	0,002 272	– 2,85	0,005 34	0,002 272	57,47
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,002 111	0,002 087	1,13	0,004 90	0,002 087	57,37
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,002 006	0,001 993	0,64	0,004 57	0,001 993	56,39
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,002 165	0,002 145	0,92	0,005 10	0,002 145	57,93
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,002 035	0,002 051	– 0,78	0,005 81	0,002 051	64,71

Таблица 5.14 – Сравнение прогнозируемой (Y') и экспериментальной (Y) первичной сорбционной способности образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 180 дней

Образец	Фиброармированный Раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,001 189	0,001 177	1,00	0,005 09	0,001 177	76,89
<i>S. ureae</i> + пемза	0,001 106	0,001 083	2,07	0,004 99	0,001 083	78,30
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,001 042	0,001 057	– 1,43	0,004 16	0,001 057	74,58
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,000 969	0,000 963	0,61	0,003 73	0,000 963	74,17
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,001 036	0,001 002	3,28	0,004 02	0,001 002	75,09
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,000 936	0,000 908	2,99	0,003 64	0,000 908	75,07

Таблица 5.15 – Сравнение прогнозируемой (Y') и экспериментальной (Y) первичной сорбционной способности образцов из фиброармированного и обычного цементного раствора при периоде восстановления 240 дней

Образец	Фиброармированный Раствор			Обычный цементный раствор		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,000 865	0,000 847	2,08	0,005 58	0,000 847	84,82
<i>S. ureae</i> + пемза	0,000 731	0,000 753	– 3,00	0,004 41	0,000 753	82,92
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,000 711	0,000 707	0,56	0,004 99	0,000 707	85,83
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,000 599	0,000 613	– 2,33	0,003 50	0,000 613	82,48
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,000 632	0,000 647	– 2,37	0,003 18	0,000 647	79,67
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,000 549	0,000 553	– 0,72	0,002 95	0,000 553	81,27

Результаты тестирования параметра UPV и сравнение прогнозируемых значений с экспериментальными данными приведены в таблицах 5.16 и 5.17.

Таблица 5.16 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений UPV в образцах из фиброармированного цементного раствора для периода восстановления 7 и 120 дней

Образец	7 дней			120 дней		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	3 589	3 630,03	– 1,14	3 811	3 872,91	– 1,62
<i>S. ureae</i> + пемза	3 663	3 641,97	0,57	3 933	389,1	0,98
<i>B. subtilis</i> + цеолит	3 612	3 546,66	1,80	3 879	3 836,53	1,09
<i>B. subtilis</i> + пемза	3 721	3 641,97	2,12	3 939	3 930,47	0,21
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	3 759	3 681,28	2,06	4 010	3 995,66	0,35
<i>S. pasteurii</i> + пемза	3 618	3 735,72	– 3,25	4 101	4 059,35	1,01

Таблица 5.17 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений UPV в образцах из фиброармированного цементного раствора для периода восстановления 180 и 240 дней

Образец	180 дней			240 дней		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	3 801	3 911,03	– 2,89	3 932	3 918,03	0,35
<i>S. ureae</i> + пемза	3 965	3 928,97	0,90	3 939	3 934,97	0,10
<i>B. subtilis</i> + цеолит	3 901	3 898,16	0,07	3 879	3 919,66	– 1,04
<i>B. subtilis</i> + пемза	3 886	3 988,85	– 2,64	3 946	4 009,35	– 1,60
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	3 979	4 064,78	– 2,15	4 019	4 089,28	– 1,74
<i>S. pasteurii</i> + пемза	4 103	4 125,22	– 0,54	4 151	4 148,72	0,05

Это испытание проводили только на образцах из армированного волокном цементного раствора, поскольку трещинообразование на образцах из обычного цементного раствора затруднено. Из приведенных в таблицах значений видно, что отклонения между прогнозируемыми и фактическими экспериментальными результатами незначительны. Наименьшее отклонение составило 0,07 % для 180 дней (см. таблицу 5.17), а самое высокое – – 3,25 % для 7 дней (таблица 5.21). Как и в случае определения RCP и сорбционной способности, данные тестирования значений UPV также показали, что предлагаемая регрессионная модель обладает исключительно хорошей способностью прогнозировать результаты.

В таблицах 5.18– 5.20 для сравнения приведены значения прочности на сжатие образцов разного возраста. Для обычного цементного раствора минимальное расхождение между прогнозируемыми (Y') и экспериментальными (Y) значениями оказалось равным – 39,0 % для 28 дней, – 32,6 % – для 90 дней и 35,5 % – для 180 дней. Такие высокие значения отклонений предполагают, что разработанная регрессионная модель непригодна для предварительной оценки прочности на сжатие обычного цементного раствора. Для прогнозирования его характеристик требуется новая модель на основе большего количества экспериментальных данных. Мы установили, что разница между прогнозируемыми и экспериментальными значениями для образца из ЕСС меньше – в диапазоне 9–16 % (см. таблицы 5.18– 5.20). Следовательно, эту регрессионную модель до определенной степени можно использовать для прогнозирования прочности на сжатие образца из ЕСС. Для улучшения модели по-прежнему необходимы дополнительные экспериментальные данные.

Таблица 5.18 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений прочности на сжатие образцов из обычного цементного раствора и ЕСС за 28 дней

Образец	Обычный цементный Раствор			ЕСС		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	57,3	81,74	– 42,65	–	81,74	–
<i>S. ureae</i> + пемза	60,0	83,38	– 38,96	–	83,38	–
<i>B. subtilis</i> + цеолит	60,3	85,03	– 41,01	75,8	85,03	– 12,17
<i>B. subtilis</i> + пемза	63,1	87,88	– 39,27	–	87,88	–
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	59,7	84,03	– 40,75	73,6	84,03	– 14,17
<i>S. pasteurii</i> + пемза	62,6	86,87	– 38,76	–	86,87	–

Таблица 5.19 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений прочности на сжатие образцов из обычного цементного раствора и ЕСС за 90 дней

Образец	Обычный цементный Раствор			ЕСС		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	62,2	87,28	– 40,32	–	87,28	–
<i>S. ureae</i> + пемза	64,3	86,95	– 35,22	–	86,95	–
<i>B. subtilis</i> + цеолит	65,1	89,43	– 37,37	81,6	89,43	– 9,59
<i>B. subtilis</i> + пемза	68,1	90,31	– 32,61	–	90,31	–
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	66,4	92,07	– 38,65	79,3	92,07	– 16,10
<i>S. pasteurii</i> + пемза	67,9	90,94	– 33,93	–	90,94	–

Таблица 5.20 – Сравнение прогнозируемых (Y') и экспериментальных (Y) значений прочности на сжатие образцов из обычного цементного раствора и ЕСС за 180 дней

Образец	Обычный цементный раствор			ЕСС		
	Y	Y'	Отклонение, %	Y	Y'	Отклонение, %
<i>S. ureae</i> + цеолит	62,2	89,29	– 43,55	–	89,29	–
<i>S. ureae</i> + пемза	64,3	87,74	– 36,45	–	87,74	–
<i>B. subtilis</i> + цеолит	65,1	93,61	– 43,79	85,8	93,61	– 9,10
<i>B. subtilis</i> + пемза	68,1	92,27	– 35,49	–	92,27	–
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	66,4	94,78	– 42,74	84,38	94,78	– 12,32
<i>S. pasteurii</i> + пемза	67,9	93,43	– 37,59	–	93,43	–

5.3.5.2 Иллюстрация моделей на числовых примерах

Использование статистических моделей с целью спрогнозировать самовосстановление образца из армированного волокном цементного раствора с

учетом таких характеристик, как RCP, первичная сорбционная способность, UPV и прочность на сжатие, проиллюстрированы следующими числовыми примерами.

Пример 1. Прогнозирование RCP. Предположим, что фактор А (дни восстановления) – 120 дней, В (виды бактерий) – *S. ureae* и С (тип материала-носителя) – цеолит. Согласно приведенным в таблице 5.7 данным требуемые значения для А, В и С равны 2, 2 и 1 соответственно. Подставляя их в уравнение (5.7), получаем результирующее уравнение для RCP:

$$RCP = 1\,100,97 - 31,47A^2 - 17,34B^2 + 11,28C^1 + 3,3 \cdot A^2 \cdot B^2 \quad (5.11)$$

Подставляя значения А, В и С в уравнение (5.11), получим значение RCP:

$$RCP = 1\,100,97 - 31,47 \cdot 2 - 17,34 \cdot 2 + 11,28 \cdot 1 + 3,3 \cdot 2 \cdot 2 = 1\,027,83 \text{ Кл.}$$

Пример 2. Прогнозирование первичной сорбции. Предположим, что фактор А (дни восстановления) – 120 дней, В (виды бактерий) – *S. ureae* и С (тип материала-носителя) – цеолит. Согласно данным таблицы 5.7 требуемые значения для А, В и С равны 3, 2 и 1 соответственно. Подставляя их в уравнение (5.8), получаем результирующее уравнение для первичной сорбционной способности:

$$\begin{aligned} \text{Первичная сорбционная способность} = & 0,003\,165 - 0,000\,491A^3 - \\ & - 0,000\,399B^2 + 0,000\,047C^2 - 0,000\,044A^3 \cdot B^2. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Подставляя значения А, В и С в уравнение (5.12), получим значение первичной сорбционной способности:

$$\begin{aligned} \text{Первичная сорбционная способность} = & 0,003\,165 - 0,000\,491 \times 2 - \\ & - 0,000\,399 \times 2 + 0,000\,047 \times 1 - 0,000\,044 \times 2 \times 2 = 0,001\,256 \text{ мм/с}^{-1/2} \end{aligned}$$

Пример 3. Прогнозирование UPV. Предположим, что фактор А (дни восстановления) – 120 дней, В (виды бактерий) – *S. ureae* и С (тип материала-носителя) – цеолит. Согласно данным таблицы 5.7 требуемые значения для А, В и С равны 2, 3 и 2 соответственно. Подставляя эти значения в уравнение (5.9), получаем результирующее уравнение для UPV:

$$UPV = 3\,829,47 + 33,031A^2 + 15,656B^3 + 31,656C^2 + 5,34A^2 \cdot B^3 +$$

$$+ 2,094A^2 \cdot C^2 + 13,219B^3 \cdot C^2. \quad (5.13)$$

Подставляя значения А, В и С в уравнение (5.13), можно получить значение UPV:

$$UPV = 3\,829,47 + 33,031 \cdot 2 + 15,656 \cdot 3 + 31,656 \cdot 1 + 5,34 \cdot 2 \cdot 3 + 2,094 \cdot 2 \cdot 1 + \\ + 13,219 \cdot 3 \cdot 2 = 4\,050 \text{ м/с.}$$

Пример 4. Прогнозирование прочности на сжатие образцов из армированного волокном цементного раствора. Предположим, что фактор А (дни восстановления) – 60 дней, В (виды бактерий) – *S. pasteurii* и С (тип материала-носителя) – пемза. Необходимые значения для В и С можно взять из таблицы 5.7. Однако в случае прочности на сжатие значение фактора А немного отличается от предыдущих параметров. Мы взяли значение 2, поскольку в этом случае 1 соответствует 28 дням, 2 – 60 дням, 3 – 90 дням и 4 – 180 дням. Подставляя соответствующие значения в уравнение (5.10), получаем результирующее уравнение для прочности на сжатие:

$$\text{Прочность на сжатие} = 81,9372 + 2,244A^2 + 5,132B^3 + 0,2128C^2 + \\ + 0,142A^2 \cdot B^3 + 0,508A^2 \cdot C^2 - 0,292B^3 \cdot C^2. \quad (5.14)$$

Подставляя значения А, В и С, равные 2, 3, 2, соответственно, в уравнение 5.14, можно получить значение прочности на сжатие:

$$\text{Прочность на сжатие} = 81,937\,2 + 2,244 \cdot 2 + 5,132 \cdot 3 + 0,212\,8 \cdot 2 + \\ + 0,142 \cdot 2 \cdot 3 + 0,508 \cdot 2 \cdot 2 - 0,292 \cdot 3 \cdot 2 = 102,25 \text{ МПа.}$$

5.4 Выводы по главе 5

1. В этой главе была сделана попытка использовать принципы планирования эксперимента при построении статистической модели параметров процесса самовосстановления в образцах из армированного волокном цементного раствора, содержащих бактерии. Первоначально эту методику использовали для определения оптимальной концентрации бактерий, которая обеспечила бы максимальную прочность на сжатие. Полученные результаты оказались близки к экспериментальным данным. Разработаны статистические модели для

прогнозирования характеристик самовосстановления в отношении прочности на сжатие, RCP, сорбционной способности и UPV. Действенность моделей подтверждается экспериментальными результатами.

2. Определено, что модели корректно предсказывают свойства армированного волокном цементного раствора, но оказались непригодными для прогнозирования свойств обычного цементного раствора. Это логично, поскольку их разработали на основе результатов испытаний фиброармированного цементного раствора. В контексте изученных параметров разработанные статистические модели можно использовать в качестве полезного инструмента для количественной оценки способности к самовосстановлению образцов из фиброармированного цементного раствора с инкорпорированными бактериями.

6 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ И ИХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

6.1 Рекомендуемые составы биоцементных композитов для производственного внедрения

Бетон является прочным и относительно дешевым строительным материалом, который наиболее широко используется во всем мире. В то же время в работах российских и зарубежных специалистов отмечается, что масштабное производство бетона оказывает негативное воздействие на окружающую среду из-за захламления его отходами [66].

Целостность сооружений из бетона и других цементных композитов нарушается из-за их склонности к растрескиванию, в результате чего снижается их долговечность. Проблемы, обусловленные прочностью конструкций, влияют на национальную экономику и могут выражаться в значительных денежных средствах, которые расходуются на содержание и ремонт бетонных сооружений. Хотя в течение десятилетий необходимость в получении более экономичных строительных материалов на основе цемента была признана, разработка экологически безопасных и рассчитанных на долгосрочную перспективу методов технического обслуживания и ремонта бетонных конструкций все еще находится в зачаточном состоянии. Такие проблемы прочности, как образование трещин, обычно решаются путем проведения в процессе эксплуатации, осмотра и ремонта цементными композициями, наполненными составами на основе эпоксидной смолы или других синтетических вяжущих. В некоторых лабораториях за рубежом ведутся исследования и разрабатываются экологически безопасные методы ремонта, основанные на использовании бактерий, производящих минеральные вещества. Как показано в обзорной главе, использование бактерий для биовосстановления становится все более популярным.

В настоящей работе рассматривается новаторский подход к процессу осаждения кальцита, вызванному действием уреазы.

В строительной отрасли используются бетоны разных видов, отличающихся составом и технологией изготовления. Бетоны общего назначения состоят из цемента, заполнителей и воды. Для улучшения различных свойств бетонов в их состав вводят дисперсную арматуру (для повышения прочности), химические и другие добавки (для повышения пластичности, устойчивости к воздействию химических веществ). В этой связи в качестве бетонов с добавками бактерий ниже рассмотрены бетоны общего назначения, фиброармированные и модифицированные химическими добавками (таблицы 6.1–6.3).

Таблица 6.1 – Составы биоцементных композитов

№ состава	Состав композита	Содержание массовых частей в составах							
		Цемент	Песок	Вода	Носитель	BS	NS	w/c	c/s
1	Контрольный	1	3	0,50	–	–	–	0,5	0,333
2	NS+цеолит	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
3	NS+пемза	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
4	<i>S. pasteurii</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
5	<i>S. pasteurii</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
6	<i>B. subtilis</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
7	<i>B. subtilis</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
8	<i>S. ureae</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
9	<i>S. ureae</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333

Таблица 6.2 – Составы биоцементных, армированных волокнами композитов

№ состава	Состав композита	Содержание массовых частей в составах							
		Цемент	Песок	Вода	Носитель	BS	NS	w/c	c/s
1	Контрольный	1	3,000	0,50	–	–	–	0,5	0,333
2	NS+цеолит	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
3	NS+пемза	1	2,836	0,25	0,122	–	0,25	0,5	0,333
4	<i>S. pasteurii</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
5	<i>S. pasteurii</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
6	<i>B. subtilis</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
7	<i>B. subtilis</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
8	<i>S. ureae</i> +NS+цеолит	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
9	<i>S. ureae</i> +NS+пемза	1	2,836	–	0,122	0,25	0,25	0,5	0,333
10	PVA	0,2 – 1 % от объема смеси							

Таблица 6.3 – Составы модифицированных биоцементных композитов

Состав композита	Тип смеси		
	1	2	3
Цемент	1,000	1,000	1,000
FA	1,200	1,200	1,200
Песок	0,798	0,660	0,563
ПВА	0,046	0,046	0,046
HRWRA	0,009	0,009	0,009
w/b	0,270	0,270	0,270
Цеолит	–	–	0,096
NS	–	0,290	0,290
BS	–	0,290	0,290
Вода	0,581	–	–

Примечание. NS в пересчете на массу цемента включала 0,002 дрожжевого экстракта, 0,02 кг/м³ мочевины и 0,02 кг/м³ лактата кальция.

Как показали теоретические и экспериментальные исследования применение восстанавливающего средства на основе бактерий (биодобавок) позволит значительно улучшить свойства бетонной смеси, бетонов и изделий из них. Ниже показаны технологический процесс изготовления бетона, модифицированного микробиологической добавкой и отдельные технологические операции по приготовлению восстанавливающего средства – биодобавки и бетонов с биодобавками.

6.2 Технологическая схема получения бетонов, модифицированных микробиологической добавкой

Формирование свойств растворных и бетонных смесей, а также затвердевших материалов начинается с момента их приготовления и продолжается при транспортировании, укладке, уплотнении и твердении. Перечисленные операции во многом определяют качество бетона в конструкциях, его эксплуатационные характеристики. Важнейшим элементом технологии в комплексе бетонных работ является приготовление смеси, так как именно на данном этапе формируется потенциальный уровень качества бетона. Приготовление разработанных бетонных смесей не представляет значительных технических и технологических трудностей, поскольку необходимые устрой-

ства существуют и применяются в оборудовании, за исключением блока для приготовления биодобавки. Общая принципиальная технологическая схема, реализующая способ приготовления бетонов с биодобавкой, приведена на рисунке Г.1 приложения Г. Процесс приготовления смесей на основе цементных вяжущих (растворных, бетонных и т. д.) состоит из следующих технологических операций: приемка, хранение и сушка материалов; подготовка воды затворения и наполнителей; подготовка биологических и других добавок; подготовка мелких и крупных заполнителей; перемешивание компонентов. Вяжущие и минеральные компоненты (портландцемент, наполнители, мелкие и крупные заполнители) поступают от поставщиков различными видами транспорта и хранятся в специальных бункерах, снабженных впускными и выпускными затворами. Цемент и другие компоненты, отвешенные в дозаторах, направляются в бетоносмеситель. Жидкие и твердые химические добавки, как правило, поступают в специальных емкостях или герметично упакованных мешках и могут храниться на складе добавок на поддонах, исключающих возможность попадания влаги. Горные породы, идущие для приготовления минеральных наполнителей из приемных бункеров с помощью ленточного питателя подаются в молотковую дробилку, затем в сушильный барабан. Из промежуточного бункера с помощью шнека материалы поступают в шаровую мельницу, где подвергаются помолу до удельной поверхности 3 000–5 000 см²/г. Мелкие и крупные заполнители подаются в гидроклассификатор, затем в сушильный барабан и молотковую дробилку, а потом на фракционирование.

Технология приготовления восстанавливающего средства, детализация формирования отдельных блок-схем, а именно технологической схемы обычных, фиброармированных и модифицированных бетонов, приведены в следующем разделе.

6.3 Технология приготовления восстанавливающего средства на основе бактерий

Результаты экспериментов, проанализированные в главах 2–5 диссертации, позволили нам разработать технологическую схему производства восстанавливающих компонентов, включающую несколько операций, которые описаны ниже. Технологическая схема подготовки иммобилизованных в носителе бактерий и дополнительных компонентов, являющихся источниками уреазы, углерода и азота, приведена на рисунке Г.2 приложения Г. Бактерии *Sporosarcina ureae* (DSM 2281), *Sporosarcina pasteurii* (DSM 33) и *Spizizenii* (DSM 15029) (подвид *Bacillus subtilis*) выращивают способом, описанным в разделах «Культивирование бактерий» и «Условия роста бактерий» [63, 145, 130, 186]. Культура на жидкой питательной среде выращивается в термостате для бактериальных культур. Для отделения бактериальных клеток от остатков питательной среды 30 мл бактериальной культуры помещают в отдельные 50-миллилитровые пробирки фирмы «Falcon». Бактериальные клетки получают путем центрифугирования каждой пробирки с ускорением 5 000 g в течение 5 мин. Полученные клетки повторно суспендируют в физиологическом растворе (9 г/л NaCl). Затем чистую бактериальную суспензию разбавляют физиологическим раствором для формирования образцов с различной плотностью клеток и смешивают со стерильным порошком цеолита или пемзы в пробирке фирмы «Falcon». Для 1,2 л бактериального раствора потребуется 40 пробирок. В каждой из них смешивают 30 мл бактериального раствора и 12 г цеолита или пемзы. Затем пробирки помещают на 1 час во встряхивающее устройство, работающее со скоростью 100 об/мин.

В качестве исходного вещества для образования карбоната кальция используется лактат кальция ($\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$). Помимо этого, добавляются необходимые для бактерий мочевины как источник фермента уреазы и дрожжевой экстракт как источник углерода и азота. Все ингредиенты по отдельности обрабатываются в автоклаве, а затем смешиваются, чтобы предотвратить об-

разование осадка. Результирующее значение pH среды доводится до 9, чтобы избежать возможного химического осаждения карбоната кальция.

Иммобилизованные в цеолите или пемзе бактерии в комплексе с питательной средой образуют восстанавливающее средство.

6.4 Технология изготовления биобетон

Технологическая схема получения обычных и модифицированных бетонов с биодобавкой приведена на рисунке Г.3 приложения Г.

В процессе смешивания питательные вещества (дрожжевой экстракт, мочеви́на и лактат кальция с концентрацией 0,2, 2,0 и 2,0 % от массы цемента соответственно) сначала растворяются в части воды для замеса, а другая часть заменяется суспензией иммобилизованных в цеолите или пемзе бактерий. Разбавленный раствор питательных веществ смешивается с цементом и песком, а также со смесью, содержащей иммобилизованные в цеолите или пемзе бактерии.

Технологическая схема приготовления бетонной смеси с биодобавкой показана на примере получения фибро- и модифицированного бетонов при изготовлении железобетонных изделий и конструкций (рис. Г.3). Все твердые материалы, включая песок, цемент и золу-унос, предварительно перемешивают в течение 1 мин. Затем в миксер добавляют 90 % воды. В течение последующих 2 мин скорость миксера увеличивается. Остальные 10 % воды и суперпластификатор (SP) добавляют до получения однородной смеси. Последним этапом в процедуре смешивания является добавление в миксер РВА-волокна двумя порциями. Смешивание продолжается еще 3 мин. Следует отметить, что для достижения лучшей дисперсии волокон и удобоукладываемости материала в каждой смеси слегка корректируется количество SP. В случае модифицированных смесей с использованием бактерий после смешивания сухих материалов добавляют 75 % питательного раствора и 100 % бактериального раствора. В течение последующих 2 мин скорость миксера

увеличивается. Остальные 25 % питательного раствора и SP добавляют до получения однородной смеси. Удобоукладываемость оценивают с помощью обычного испытания на осадку конуса. Из каждой смеси приготавливали 9 кубиков размером $50,8 \times 50,8 \times 50,8$ мм и 12 балочек размером $50 \times 75 \times 360$ мм для проведения испытания прочности на сжатие и на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках. Все образцы извлекают из пресс-формы в возрасте 24 ч, а затем выдерживают в помещении с кондиционируемым воздухом до проведения испытания.

6.5 Сведения о внедрении результатов диссертационного исследования

На основании апробации технологии изготовления бетонов, модифицированных микробиологической добавкой были разработаны нормативно-технические документы в виде технологических инструкций: на производство бетонов с бактериальной добавкой; на производство восстанавливающей добавки.

Результаты исследования внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению «Строительство» (в России и в Ираке) и признаны перспективными соответствующими ведомствами.

6.6 Технико-экономическая эффективность результатов исследований

6.6.1 Определение суммы затрат на производство бетона, модифицированного микробиологической добавкой

Применение самовосстанавливающихся бетонов эффективно, поскольку соединения кальцита, образуемые в результате метаболических процессов в микроорганизмах, являются естественными и экологически чистыми. Метод самовосстановления с использованием бактерий может быть использован для бетонных конструкций, которые труднодоступны для технического обслуживания и ремонта, а именно подземных сооружений, мостов и плотин. Поскольку они могут немедленно зацементироваться, срок службы кон-

струкций продлится, затраты на техническое обслуживание сократятся, несмотря на предположение о более значительных первоначальных вложениях. В этой связи в данном разделе, а также в последующих приводятся технико-экономические расчеты по определению стоимости бетонов, модифицированных микробиологической добавкой, ее уменьшению за счет использования добавки золы-уноса, а также экономического эффекта от повышения долговечности железобетонных конструкций.

Стоимость разрабатываемого бетона возрастает за счет добавляемого в его состав восстанавливающегося средства (таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Стоимость материалов восстанавливающего средства для био-бетона

Компоненты	Стоимость 1 кг компонента, долл.	Расход на 1 м ³ бетона, кг	Стоимость материала на 1 м ³ бетона, долл.
Пемза	0,0047	56,93	0.271
<i>S. pasteurii</i>	0,098	116,67	11,44
Дрожжевой экстракт	3,97	0,93	3,69
Мочевина	0,43	9,33	4
Лактат кальция	2,21	9,33	20,69
Итого			40,1

Из таблицы 6.4 следует, что стоимость восстанавливающего средства бетона за счет прямых затрат и затрат на его производство составляет 40,1 долл. из расчета на 1 м³ бетона.

6.6.2 Снижение стоимости бетонов, модифицированных микробиологической добавкой за счет использования золы-уноса теплоэлектростанций

Рассматривая результаты данной диссертационной работы с точки зрения получения экономического эффекта от использования техногенного отхода – золы-уноса ТЭС для наполнения бетонов, учитывались следующие факторы: прямая экономия цемента как одного из дорогих составляющих бе-

тона за счет использования золы-уноса ТЭС с сохранением и даже с некоторым превышением заданных прочностных его характеристик; решение проблемы утилизации техногенного отхода – золы-уноса ТЭС и получение экономии за счет уменьшения связанных с ней затрат на хранение; экономия затрат на компенсацию экономического ущерба, наносимого окружающей среде техногенным отходом; привлечение дополнительных затрат на транспортировку и предварительную подготовку органоминеральной добавки из техногенного отхода.

Исходя из этого для случая применения в качестве минерального наполнителя бетона золы-уноса ТЭС предпочтительным видится использование для расчета экономического эффекта методики, которая наиболее полно учитывает вышеназванные факторы. В соответствии с данной методикой расчет экономического эффекта предложено осуществлять по формуле

$$\text{Эм.н.} = \text{Пи} + \text{Зс} + \text{Зс.б.} + \text{Зс.г.р.} + \text{Зс.ц.} + \text{Зс.п.} - \text{Зу} + \text{Эдс.} + \text{Эс.э.} + \text{Эк.в.} + \text{Эп.м.}, \quad (6.1)$$

где Эм.н. – эффект от использования техногенного отхода (золы-уноса ТЭС) в качестве минерального наполнителя для бетона, долл.; Пи – прибыль от непосредственного использования техногенного отхода, долл., определяемая по формуле

$$\text{Пи} = \text{Спс}/a, \quad (6.2)$$

Спс – стоимость цементного вяжущего в себестоимости продукции; а – удельный расход утилизируемого отхода на единицу продукции, кг; Зс – сэкономленные затраты вследствие отсутствия необходимости содержать отвалы отходов, а также другие сооружения по обезвреживанию, обезвоживанию и т.п., долл.; Зс.б. – сэкономленные затраты, связанные с подготовкой карьеров традиционного сырья (цементного вяжущего) с учетом производственной и социальной инфраструктуры, долл.; Зс.г.р. – сэкономленные затраты, связанные с поисковыми и геолого-разведочными работами, долл.;

Зс.ц. – сэкономленные затраты, связанные с высокой стоимостью земель, высвобождаемых из-под техногенного отхода (зола-уноса ТЭС), долл.; Зс.п. – сэкономленные затраты, связанные со строительством природоохранных сооружений и текущим их содержанием, долл.; Зу – затраты, связанные с утилизацией, транспортировкой и реализацией техногенного отхода (зола-уноса ТЭС), долл.; Эд.с. – эффект от решения демографической проблемы (трудоизбыточность) – привлечения трудовых ресурсов к производству строительных конструкций и материалов на основе техногенного отхода, долл.; Эс.э. – эффект от использования солнечной энергии в производстве строительных материалов и конструкций на основе техногенного отхода, долл.; Эк.в. – эффект от реализации возможной переориентации капитальных вложений, предусматриваемых на подготовку традиционной сырьевой базы (цементного вяжущего), на недостаточно развитые подотрасли строительной индустрии, долл.; Эп.м. – эффект от сокращения экономического ущерба, наносимого окружающей среде выбросом техногенного отхода, долл.

Расчет экономического эффекта от использования техногенного отхода зола-уноса на единицу продукции при производстве сборного бетона рассмотрен и выполнен на примере заводов ЖБИ Ирака.

В таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г приведен расход компонентов на 1 м³ бетона классов В15 и В40. Зола-унос ТЭС в качестве органоминеральной добавки вводилась взамен 30 % цементного вяжущего в бетоне класса В15 и 15 % в составах бетона класса В40. В таблицах Г.1 и Г.2 также приведены расчетные калькуляции на производство 1 м³ сборного бетона без минеральной добавки.

В таблицах Г.3 и Г.4 приложения Г даны расчетные калькуляции оптимизированного на производство 1 м³ сборного бетона с добавкой зола-уноса.

В таблицах Г.5 и Г.6 приложения Г приведены суммарные расходы до внедрения производственных составов без и с добавкой зола-уноса.

В таблицах Г.7 и Г.8 приложения Г сведены исходные данные для расчета экономической эффективности использования техногенного сырья.

Экономический эффект от использования в технологии бетона золы-уноса ТЭС, рассчитанный по формуле (6.1) составит для бетона класса В15:

$$\text{Эт.с.} = 46.89/147 + (350 + 4,4 + 1,32 + 1,65 + 16,61) - 685,3 + (46.89 \cdot 0,05) + 152 = 1.86 \text{ дол./м}^3;$$

для бетона класса В40:

$$\text{Эт.с.} = 66.02/147 + (350 + 4,4 + 1,32 + 1,65 + 16,61) - 685,3 + (66.02 \cdot 0,05) + 152 = 3.76 \text{ дол./м}^3.$$

Затраты на содержание отвалов золошлаковых отходов Зс приняты равными 4,9 долл./т (по данным компании AL.Rasheed в Багдаде ТЭС), затраты на разработку карьера традиционного сырья определены исходя из сметной стоимости его эксплуатации в течение 10 лет. Затраты, связанные с поисковыми и геолого-разведочными работами Зс.г.р, определены из расчета 0,15 долл./т. Затраты, связанные с высокой стоимостью земель, высвобождаемых из-под отвалов Зс.ц., определялись по существующим расценкам для г. Багдад и приняты равными 0,19 долл./т. Затраты на строительство природоохранных сооружений и текущее их содержание приняты по данным компании AL.Rasheed в Багдаде ТЭС – 0,193 долл./т. Затраты, связанные с использованием отходов Зу, складываются из оптовой цены 1 т золы-уноса – 4.73 долл., стоимости погрузки, разгрузки, автотранспорта – 0 долл., итого – 4.73 долл.

Эффекты от решения демографической проблемы Эдс, использования солнечной энергии Эс.э. и эффект от реализации возможной переориентации капитальных вложений Экв. не учитывались ввиду неизменности количества производственного персонала, отсутствия технологии применения солнечной энергии для данного вида производства и необходимости развития существующего производства. Эффект от сокращения экономического ущерба, наносимого окружающей среде, принят как произведение оптовой цены ана-

лога на коэффициент экологического эффекта, равный 0,05. Таким образом, эффект от утилизации золы составляет:

- для бетона класса В15 – 3.79 долл./м³;
- для бетона класса В40 – 5.47 долл./м³;

Ожидаемый годовой экономический эффект для бетона класса В15, обусловленный снижением себестоимости продукции, составляет 2,792.30 долл.

Ожидаемый годовой экономический эффект для бетона класса В40, обусловленный снижением себестоимости продукции за счет внедрения золы-уноса, составляет 1,220.03 долл.

6.6.3 Расчет экономического эффекта за счет повышения долговечности железобетонных конструкций из бетонов, модифицированных микро-биологической добавкой

Выше было показано, что экономический эффект от применения разрабатываемых бетонов обуславливается многими причинами, в первую очередь повышением долговечности железобетонных конструкций. Технико-экономическая эффективность цементных бетонов, модифицированных био-добавкой, обуславливается получением на их основе материалов и конструкций с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными показателями.

Экономический эффект (Э) согласно «Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» (СН 509–78) определяют по формуле

$$\text{Э} = [(Z_1 + Z_{c1})\varphi + \text{Э}_9 - (Z_2 + Z_{c2})]A, \quad (6.1)$$

где Z_1 и Z_2 – приведенные затраты на заводское изготовление конструкций (деталей) с учетом стоимости транспортировки до строительной площадки по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, долл. на еди-

ницу измерения; Z_{c1} и Z_{c2} – приведенные затраты по возведению конструкций на стройплощадке (без учета стоимости заводского изготовления) по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, долл. на единицу измерения; φ – коэффициент изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом; Ξ – экономия в сфере эксплуатации конструкций за срок их службы; A – годовой объем строительно-монтажных работ с применением новых строительных конструкций в расчетном году, натуральные единицы.

В качестве базовых вариантов выбраны бетоны без биодобавки. Для сравниваемых вариантов Z_{c1} и Z_{c2} равны нулю, так как конструкции и материалы изготавливаются непосредственно на заводе ЖБК. Приведенные затраты Z_1 и Z_2 определялись в соответствии с нормативными коэффициентами и расчетами плановых отделов предприятия.

Коэффициент изменения срока службы равен:

$$\varphi = \frac{P_1 + E_n}{P_2 + E_n}, \quad (6.4)$$

где P_1 и P_2 – доли сметной стоимости стрительных изделий в расчете на 1 год их службы по сравниваемым вариантам; E_n – нормативный коэффициент перспективности капитальных вложений.

Величины $P_1 + E_n$ и $P_2 + E_n$ устанавливались по таблице приложения 2 инструкции СН 509–78 в зависимости от срока службы сравниваемых вариантов. Коэффициент изменения срока службы нового и базисного вариантов фундаментных блоков составит:

$$\varphi = \frac{0,160 \ 2}{0,156 \ 1} = 1,03.$$

Экономический эффект от внедрения 1 м³ биобетона

$$\Xi = 51,06 \cdot 1,03 - 50,29 = 2,30 \text{ долл.}$$

Таким образом, получен существенный экономический эффект от внедрения самовосстанавливающихся бетонов.

6.7 Выводы по главе 6

1. Приведены рабочие составы бетонов с биодобавкой различного типа: обычных, фиброармированных, модифицированных.

2. Разработана технологическая схема производства бетонов, модифицированных биодобавкой, включающая участки подготовки восстанавливающего средства, других добавочных компонентов и бетонных смесей общего назначения, дисперсно-армированных и модифицированных.

3. Выполнены стоимостные расчеты по определению прямых расходов на производство бетонов, модифицированных микробиологической добавкой и экономического эффекта от их внедрения, который обусловлен увеличением срока службы железобетонных конструкций.

4. Результаты исследований внедрены в учебный процесс по направлению подготовки «Строительство» и признаны перспективными Министерством строительства, транспорта и дорожного хозяйства РМ при изготовлении железобетонных изделий и конструкций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Приведен обзор научно-технической литературы в области структурообразования, технологии изготовления, оптимизации составов и применения цементных композиционных материалов. Результаты оптимизационных исследований высококачественных бетонов российских и иностранных специалистов показали, что наибольший эффект может быть достигнут в случае применения при их изготовлении суперпластификаторов и сочетания различных наполнителей, отличающихся дисперсностью, в том числе наноразмерного уровня, обладающих аморфной и кристаллической структурой.

2. Показано, что бетонные конструкции во время эксплуатации часто подвергаются растрескиванию, что приводит к ухудшению качества и сокращению ожидаемого срока их эксплуатации. Трещины могут возникать под воздействием внешних факторов, таких как экстремальные нагрузки, неправильный порядок производства строительных работ или ошибки конструирования. Приведены способы восстановления и усиления железобетонных изделий и конструкций, имеющих трещины и другие дефекты, методами наращивания, пропитки структуры бетона полимерными и другими композициями, а также нанесения монолитных покрытий или приклеивания металлических, полимерных и других элементов. Отмечены многокомпонентность, трудоемкость строительных процессов, дороговизна и т.д. при применении известных методов восстановления и усиления железобетонных конструкций.

3. Показано, что существует насущный экономический стимул для разработки бетона, способного самостоятельно восстанавливаться и устранять повреждения. Самовосстанавливающиеся материалы – это особый тип материалов, регенерирующих свои прочностные свойства после незначительного разрушения, нанесенного в течение срока их службы. Показаны преимущества автономного внутреннего механизма самовосстановления посредством

осаждения кальцита, выработанного введенными в состав бетона микроорганизмами.

4. Осуществлено теоретическое обоснование создания самовосстанавливающихся бетонов и устранения трещин с помощью бактерий. Рассмотрены биологические и химические аспекты самовосстановления. Сформулированы общие принципы самовосстановления материалов, на конечной стадии которого происходят затягивание трещины подвижной фазой и иммобилизация после устранения трещины. Даны формулы химических реакций осаждения карбоната кальция. Наиболее эффективным способом получения карбонатных ионов является гидролиз мочевины с помощью бактерий родов *Bacillus*, *Sporosarcina*, *Clostridium* и *Desulfotomaculum*. Для их работы необходима питательная среда, в качестве которой рекомендуется лактат кальция. Помещенные в бетонную смесь бактериальные споры должны быть защищены путем их иммобилизации в носителях, в качестве которых рекомендуются пемза и цеолит.

5. Экспериментально осуществлена оценка роста, способности формировать кристаллы, спорообразования, прорастания и выживания трех разных видов бактерий в условиях высокой температуры и pH.

- Установлено, что бактерии видов *Sporosarcina ureae* и особенно *Sporosarcina pasteurii* проявляли очень высокую уреазную активность. При этом формирование кальцита в большей степени выражено в образце с инкорпорированными бактериями *Sporosarcina pasteurii*, чем в образце с бактериями *Sporosarcina ureae*.

- Выявлено влияние питательных веществ на прочность образцов из цементных растворов. Добавление лактата кальция в количестве 2 % от массы цемента приняли в качестве оптимальной концентрации, которая обеспечивала максимальную прочность, не влияя на другие их характеристики.

- Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что доминирующая морфология кристаллов в образцах цементного раствора, обработан-

ных всеми тремя выбранными видами бактерий, соответствовала кальциту. Образование этого минерального осадка обусловлено присутствием лактата кальция, выбранного в качестве источника кальция.

- Отмечено, что тип бактериальных штаммов оказывает значительное влияние на морфологию кристаллов. Тот факт, что на всех образцах получены аналогичные результаты рентгеноструктурного анализа, хотя и при наличии явных морфологических различий, свидетельствует, что различия были результатом изменения темпов роста кристаллов вдоль разных плоскостей кристаллической структуры.

- Все выбранные виды бактерий показали хорошую восстанавливающую эффективность в отношении сорбционной способности и проникающей способности хлоридов. Результаты химического и морфологического анализа показали, что образование CaCO_3 и глубина цементации были более интенсивными в случае бактерий *Sporosarcina pasteurii* по сравнению с бактериями вида *Sporosarcina ureae*.

- Изучена эффективность цеолита и пемзы в качестве материала-носителя или защитного средства для бактерий в высокощелочной среде бетона. Цеолит и пемза проявили сильное защитное действие для всех трех выбранных видов микроорганизмов в цементной среде с высоким pH.

6. Выявлено влияние бактерий на основные физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов. Установлено, что при добавлении бактерий прочность на сжатие увеличивается главным образом в результате образования на поверхности клеток микроорганизмов и в порах цементного раствора осадка карбоната кальция. Выявлено, что бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* обладают высоким потенциалом восстановления с точки зрения увеличения прочности бетонов на сжатие. В итоге вид *Sporosarcina pasteurii* оказался лучшим восстанавливающим средством среди отобранных бактериальных штаммов. Максимальное увеличение прочности на сжатие достигалось при концентрации 10^6 кл./мл.

7. Проведена оценка свойств образцов бетона после самовосстановления.

- Присутствие в образцах бактерий привело к значительному снижению скорости поглощения воды и хлоридов по сравнению с контрольным. В результате отложения слоя карбоната кальция на поверхности и внутри пор образцов из цементного раствора поглощения воды уменьшилось, как и проникновение воздуха и загрязняющих веществ.

- При анализе результатов определения сорбционной способности и проникающей способности хлоридов как обычного, так и фиброармированного цементного раствора обнаружено, что значительное самовосстановление образцов произошло в течение первых 120 дней.

- У растрескавшихся и восстановленных образцов, содержащих бактерии, наблюдали снижение данного показателя за 4, 6 и 8 месяцев соответственно 32, 46 и 57 %.

- Выявлена более высокая эффективность восстановления образцов с пемзой, которые проявили лучшую сорбционную способность, чем образцы с цеолитом. Причиной этого может быть разница в распределении частиц материала по размерам.

- Результаты испытаний на изгиб образцов из фиброармированного цементного раствора до и после восстановления, показали, что материал до значительной степени смог возобновить свою прочность после частичного разрушения. Образцы, содержащие бактерии, восстанавливали 41-48 % прочности уже через 4 месяца и около 49-59 % – через 8 месяцев после повреждения.

- Образцы с инкорпорированными бактериями также показали лучшие результаты восстановления оцениваемые по параметру скорости ультразвукового импульса, чем контрольные образцы. Следует отметить, что для образца с бактериями вида *Sporosarcina pasteurii*, иммобилизованными в цеолит, получено самое высокое восстановление.

- Количественная оценка заполнения трещин, выполнявшаяся измерением величины скорости ультразвукового импульса, свидетельствует, что в большей степени оно произошло в течение первого и второго месяцев восстановления, после чего значительно уменьшилось. Одной из возможных причин этого может быть недоступность для бактерий соединения кальция, вошедшего в состав матрицы цементного раствора.

- Проведенные методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии исследования образцов из фиброармированного цементного раствора показали, что инкорпорированные бактерии могут продуцировать большее количество минералов, которые потенциально могут уплотнять свежесформованные трещины. Обнаружено, что трещины шириной 0,13-0,16 мм заполнялись ими полностью.

8. Одна из целей настоящего исследования заключалась в выяснении, может ли процесс самовосстановления в присутствии бактерий и при опосредованном ими осаждении карбоната кальция привести к усилению механических свойств и адгезионной прочности самоуплотняющихся модифицированных цементных композитов. Полученные результаты показали, что самовосстанавливающиеся композиты демонстрируют различную степень регенерации механических свойств, таких как прочность на изгиб, жесткость при изгибе и деформационная способность. В большей степени она происходила в образце с иммобилизованными в цеолите бактериями, чем в образце с незащищенными микроорганизмами и в контрольном образце.

9. Исследование процесса самовосстановления, осуществленное по таким свойствам, как прочность на сжатие, проникающая способность хлорид-ионов, водопоглощение и прочность при изгибе, позволило сделать вывод, что образованные в процессе жизнедеятельности микроорганизмов минеральные осадки оказались перспективными для применения на практике. Это может привести к снижению количества и закупорке капиллярных пор, что существенно снижает проникновение в матрицу бетона агрессивных хи-

мических веществ и, следовательно, увеличивает срок его эксплуатации. Использование бактерий в бетонных композитах может быть весьма желательным, поскольку осаждение кальцита, обусловленное метаболическими процессами в микроорганизмах, является естественным и экологически чистым.

10. На основании экспериментальных результатов разработаны математические статистические модели с использованием метода планирования и анализа экспериментов (DOE), что является идеальным выбором для моделирования характеристик процесса самовосстановления. Этот метод позволил определить оптимальное сочетание ингредиентов для наиболее высокой эффективности восстановления. Применение метода DOE устранило большую избыточность и позволило вывести характеристические уравнения для свойств цементных композитов в целях количественной оценки процесса самовосстановления с помощью таких средств статистического анализа, как анализ методом регрессии и дисперсионный анализ. Для прогнозирования характеристик самовосстановления на примере прочности на сжатие, RCP, сорбционной способности и скорости ультразвукового импульса для образцов из армированного волокном цементного раствора разработаны статистические модели, действенность которых подтвердили экспериментальные результаты. Эти модели могут использоваться в качестве полезного инструментария для количественной оценки способности к самовосстановлению образцов из фиброармированного цементного раствора с инкорпорированными бактериями в контексте проиллюстрированных свойств.

11. Разработана технологическая схема производства самовосстанавливающихся бетонов, состоящая из участков приготовления восстанавливающего средства и производства бетонов общего назначения, фиброармированных и модифицированных. Результаты исследования внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство» и признаны перспективными Министерством строительства, транспорта и дорожного хозяйства РМ при изготовлении железобетонных

изделий и конструкций. Метод самовосстановления с использованием бактерий может быть использован для трудно доступных для технического обслуживания и ремонта бетонных конструкций, а именно подземных сооружений, мостов и плотин. Поскольку трещины могут достаточно быстро зацементироваться, срок службы конструкций продлится, а затраты на техническое обслуживание сократятся, несмотря на предположение о более высоких первоначальных затратах.

Рекомендации для будущих исследований

Рекомендуется:

Провести исследование влияния относительной влажности и температуры на эффективность работы бактерий в процессе самовосстановления изделий и конструкций.

Изучить влияние различных источников кальция, таких как нитрат кальция, ацетат кальция, глютамат кальция, хлорид кальция и пр., на самовосстанавливающиеся бетонные композиты на основе бактерий, поскольку химическая природа соединения кальция может в значительной степени влиять на скорость образования, морфологию, кристаллическое строение и химический состав минеральных осадков.

Провести более подробное исследование процесса самовосстановления образцов из модифицированного бетона с инкорпорированными бактериями, акцентируя особое внимание на таких прочностных свойствах, как газопроницаемость, водопроницаемость, сорбционная проницаемость и пр.

Провести исследования модифицированных-смесей различного состава с инкорпорированными бактериями для определения наилучшего состава, который обеспечит максимальную эффективность заживления дефектов. Для этого необходимо изучить различные перестановки и сочетания параметров. Для оптимизации состава смеси и повышения эффективности самовосста-

новления могут быть использованы планирование экспериментов и средства статистического анализа.

Прежде чем применять в промышленном масштабе рекомендуемый инновационный вид бетона с включением бактерий, провести подробное исследование ряда других свойств, таких как долговременная износостойкость и рентабельность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Активные минеральные добавки и их применение / Т. В. Кузнецова, З. Б. Энтин [и др.] // Цемент. 1981. – № 10. С. 68.
2. Акчурин Т. К. Теоретические и методологические вопросы определения характеристик трещиностойкости бетона при статическом нагружении / Т. К. Акчурин, А. В. Ушаков. – Волгоград, 2005. – 407 с.
3. Александровский С. В. Долговечность наружных ограждающих конструкций / С. В. Александровский. – М. : НИИСФ РААСН, 2004. – 332 с.
4. Алексеев С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
5. Алмазов В. О. Проектирование железобетонных конструкций по евронормам / В. О. Алмазов. – М. : АСВ, 2011. – 215 с.
6. Андреюк Е. И. Микробиологическая коррозия строительных сталей и бетонов / Е. И. Андреюк, И. А. Козлова, А. М. Рожанская // Биоповреждения в строительстве. – М., 1984. – С. 209–218.
7. Антонов В. Б. Влияние биоповреждений зданий на здоровье человека / В. Б. Антонов // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. – СПб., 2007. – С. 137–142.
8. Армополимербетон в транспортном строительстве / В. И. Соломатов, В. И. Клюкин, Л. Ф. Кочнева [и др.]. – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.
9. Ахвердов Н. Н. Основы физики бетона / Ахвердов Н. Н. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с.
10. Ахназарова С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии : учеб. пособие для студентов хим.-технол. вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1978. – 319 с.
11. Бабушкин В. И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В. И. Бабушкин. – Харьков : Вища шк., 1989. – 168 с. Баженов Ю. М. Бетонополимеры / Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.
12. Баженов Ю. М. Задачи компьютерного материаловедения строительных композитов / Ю. М. Баженов, В. А. Воробьев // Изв. высш. учеб. заведений. Стр.-во. – 2000. – № 12. – С. 25.
13. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. М. : АСВ, 2006. – 368 с.
14. Баженов Ю. М. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии / Ю. М. Баженов, В. Р. Фаликман // Материалы I Всероссийской конференции по бетону и железобетону. – М., 2001. – С. 91–101.
15. Баженов Ю. М. Технология бетона : учебник / Ю. М. Баженов. – М. : АСВ, 2007. – 528 с.

16. Барбакадзе В. Ш. Долговечность и надежность конструкций и сооружений / В. Ш. Барбакадзе. – Boston, 2006. – 607 с.
17. Батраков В. Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров / В. Г. Батраков. – М., 1968. – 135 с.
18. Батраков В. Г. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, А. Ц. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1989. – № 8. – С. 24–26.
19. Белов В. В. Карбонатные бетоны плотной и ячеистой структуры с дисперсным наполнителем / В. В. Белов, В. В. Купетников, П. В. Куляев // Вестник центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук : материалы акад. науч. чтений «Проблемы развития регионов в свете концепции безопасности и живучести урбанизированных территорий» / РААСН ; ЮЗГУ. – Курск ; Воронеж, 2013. – Вып. 12. – С. 234–242.
20. Белов В. В. Формирование оптимальной макроструктуры строительной смеси / В. В. Белов, М. А. Смирнов // Строит. материалы. – 2009. – № 9. – С. 88–90.
21. Бенин А. В. Моделирование процессов разрушения железобетонных транспортных конструкций с учетом наполнения повреждений / А. В. Бенин, А. С. Семенов, С. Г. Семенов // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону, Москва, 1216 мая 2014 г. : в 7 т. Т. 4. – М., 2014. С. 129139.
22. Берг О. Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона / О. Я. Берг. – М. : Госстройиздат, 1961. – 56 с.
23. Берг О. Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона / Берг О. Я. – М. : Госстройиздат, 1962. – 96 с.
24. Бережнов К. П. Прогнозирование долговечности конструкций фабрик алмазодобывающей промышленности/ К. П. Бережнов, В. С. Суплецов // Пром. и гражд. стр-во. – 2012. – № 4. – С. 13–15.
25. Бетоны с наполнителями / В. И. Соломатов, А. В. Сиренко, В. Н. Выровой, В. И. Литвяк // Композиционные строительные материалы. – Саранск, 1987. – С. 20–22.
26. Бетоны старого и нового поколений. Состояние и перспективы / В. И. Калашников // Наука: 21 век. – 2012. – № 1. – С. 60–67.
27. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
28. Биоповреждения в строительстве / под ред. Ф. М. Иванова, С. Н. Горшина. – М. : Стройиздат, 1984. – 320 с.
29. Биоцидные растворы и бетоны / Ф. М. Иванов, Е. Л. Рогинская, В. А. Рязанова [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – № 4. – С. 8–10.
30. Благник Р. Микробиологическая коррозия : пер. с чеш. / Р. Благник, В. Занова. – М. ; Л. : Химия, 1965. – 222 с.

31. Бобрышев А. Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – СПб. : Наука, 2012. – 476 с.
32. Бондаренко В. М. Износ, повреждения и безопасность железобетонных сооружений : монография / В. М. Бондаренко, А. В. Боровских – М., 2000.
33. Бондаренко В. М. К расчету сооружений, меняющих расчетную схему вследствие коррозионных повреждений / В. М. Бондаренко, Н. В. Ключева // Изв. вузов. Стр-во. – 2008. – № 1. – С. 4–12.
34. Бондаренко В. М. О влиянии коррозионных повреждений на силовое сопротивление железобетонных конструкций / В. М. Бондаренко, В. Г. Назаренко, С. Б. Чикучев // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 27–30.
35. Бондаренко В. М. Остаточный ресурс силового сопротивления поврежденного железобетона / В. М. Бондаренко, В. И. Римшин // Вестн. отд-ния строит. наук РААСН. – Белгород, 2005. – Вып. 9. – С. 119–126.
36. Бондаренко В. М. Усиление железобетонных конструкций при коррозионных повреждениях : учеб. пособие / В. М. Бондаренко, В. И. Римшин. – М. : МГАКХиС, 2008. – 87 с.
37. Бондаренко С. В. Усиление железобетонных конструкций при реконструкции зданий : монография / С. В. Бондаренко. – М., 1990.
38. Борисов Е. П. Керамзитобетоны на основе наполненного связующего : автореф. дис... канд. техн. наук / Е. П. Борисов – М., 1987. – 19 с.
39. Брыков А. С. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента и состав цементного камня / А. С. Брыков, Р. Т. Камалиев, В. И. Корнеев // Цемент и его применение. – 2009. – № 1. – С. 91–93.
40. Булгаков М. Г. Влияние суперпластификаторов на основные свойства бетонов в конструкциях / М. Г. Булгаков // Химические добавки для бетонов. – М. : НИИЖБ, 1987. – С. 30–40.
41. Булгаков С. Н. Система экспертиз и оценка недвижимости / С. Н. Булгаков [и др.]. – М., 2007.
42. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих веществ / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М. : Высш. шк., 1980. – 472 с.
43. Бухало А. Б. Разработка композиционного вяжущего с применением современных модификаторов / А. Б. Бухало, А. В. Сумин, В. В. Строкова // Строит. комплекс России. Наука. Образование. Практика : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Улан-Удэ, 11–14 июля 2012 г. – Улан-Удэ, 2012. – С. 166–167.
44. Вагнер Г. Р. Физико-химия процессов активизация цементных дисперсий / Г. Р. Вагнер. – Киев : Наукова думка, 1980. – 200 с.
45. Васильев А. И. Прогноз коррозии арматуры железобетонных мостовых конструкций при карбонизации защитного слоя / А. И. Васильев // Бетон и железобетон. – 2011. – № 3. – С. 23–24.

46. Величко Е. Г. Морозостойкость бетона с оптимизированным дисперсным составом / Е. Г. Величко // Строит. материалы. – 2012. – № 2. – С. 81–83.
47. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве : пер. с фр. / М. Венюа. – М. : Стройиздат, 1980. – 415с.
48. Влияние суперпластификатора СБ-3 на подвижность бетонной смеси и прочность бетона / К. Ф. Паурс, Н. А. Шаповалов, В. А. Ломаченко, А. А. Смосарь // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1986. – № 11. – С. 52–54.
49. Волженский А. В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетонов / А. В. Волженский // Бетон и железобетон. – 1990. – № 10. – С. 16–17.
50. Вопросы материаловедческого обобщения и развития теории : монография / под общ. ред. Е. М. Чернышова ; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2012 – 98 с.
51. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов / Е. В. Королев, А. П. Прошин, С. А. Болтышев, О. В. Королева // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения : Восьмые акад. чтения РААСН. – Самара : СГАСУ, 2004. – С. 278–281.
52. Высокопрочные бетоны с применением золы-уноса / Л. И. Дворкин, И. Б. Шабман, С. М. Чудновский [и др.] // Бетон и железобетон. – 1993. – № 1. – С. 23–25.
53. Высокопрочные порошково-активированные пропариваемые песчаные бетоны нового поколения / В. И. Калашников, Д. М. Валиев, Е. Д. Гуляева, В. М. Володин // Изв. вузов. Стр-во, 2011. – № 5. – С. 14–19.
54. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием суперпластификаторов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, В. М. Володин, Д. М. Валиев, А. В. Хвастунов // Строит. материалы. – 2011. – №11. – С. 44–47.
55. Глико А. О. Влияние процесса осаждения твердой фазы из гидротермального раствора на залечивание трещин и эволюцию проницаемости системы // Физика земли. – 2002. – №1– С. 53–59.
56. Гольшев А. Б. Проектирование усиления железобетонных конструкций / А. Б. Гольшев, И. Н. Ткаченко. – Киев, 2001.
57. Гольденберг Л. Б. Применение зол ТЭС для улучшения свойств мелкозернистых бетонов / Л. Б. Гольденберг, С. Л. Оганесянц // Бетон и железобетон. – 1987. – № 1. – С. 15–17.
58. Гордон С. С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях / С. С. Гордон. – М. : Стройиздат, 1969. – 151 с.
59. Горчаков Г. И. Коэффициенты температурного расширения и температурные деформации строительных материалов / Г. И. Горчаков, И. Н. Лифанов, Л. Н. Терехин. – М. : Изд-во стандартов, 1968. – 168 с.

60. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 2004.09.01. – М. : МНТКС, 2004. – 20 с.
61. ГОСТ 31384-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. – М., 2010. – 44 с.
62. Громов Б. В. Экология бактерий / Б. В. Громов, Г. В. Павленко. – Л. : ЛГУ, 1989. – 328 с.
63. Грушко И. М. Структура и прочность дорожного цементного бетона / И. М. Грушко, Н. Ф. Глущенко, А. Г. Ильин. – Харьков, 1965. – 135 с.
64. Гусев Б. В. Вибрационная технология бетона / Б. В. Гусев, В. Г. Зазимко. – Киев, 1991. – 158 с.
65. Гусев Б. В. Вторичное использование бетонов / Б. В. Гусев, В. А. Загурский. – М. : Стройиздат, 1988. – 96 с.
66. Гусев Б. В. Наноструктурирование бетонных материалов / Б. В. Гусев // Пром. и гражд. стр-во. – 2016. – № 1. – С. 7–9.
67. Данилов Н. Н. Применение дисперсно-армированного бетона на напрягающем цементе для замоноличивания стеновых соединений сейсмостойких зданий / Н. Н. Данилов, В. В. Лазаренко // Ресурсосберегающие технологии железобетонных конструкций на основе напрягающих цементов : сб. докл. Всесоюз. конф. (г. Грозный, 6–8 сент. 1989 г.). – М. : Стройиздат, 1989. – С. 118–121.
68. Демьянова В. С. Получение дисперсноармированных бетонов различного функционального назначения с использованием вторичных материальных ресурсов / В. С. Демьянова, А. Д. Гусев // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 1. – С. 56–60.
69. Десов А. Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформации бетонов / А. Е. Десов // Структура, прочность и деформации бетонов. – М. : Стройиздат, 1966. – С. 4–58.
70. Добшиц Л. М. Физико-математическая модель разрушения бетона при переменном замораживании и оттаивании / Л. М. Добшиц // Жилищ. стр-во. – 2017. – № 12. – С. 30–36.
71. Долговечность бетона и железобетона в природных агрессивных средах / В. М. Латыпов, Т. В. Латыпова, Е. В. Луцык, П. А. Федоров. – Уфа : РИЦ УГНТУ, 2014. – 288 с.
72. Долговечность железобетона в агрессивных средах : Совмест. изд. СССР, ЧССР, ФРГ / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Морды, П. Шиссель. – М. : Стройиздат, 1990. – 320 с.
73. Дудынов С. В. Композиционные материалы с экологически чистыми добавками / С. В. Дудынов – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 136 с.
74. Дудынов С. В. Строительные материалы с добавками природных модификаторов / С. В. Дудынов – Строительные материалы. – 2002. – № 10. – С. 18–19.

75. Евдокимов Ю. А. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа / Ю. А. Евдокимов, В. И. Колесников, А. И. Тетерин. – М. : Наука, 1980. – 228 с.
76. Ерастов В. В. Причины возникновения аварий зданий и сооружений, расположенных на территории Республики Мордовия : монография / В. В. Ерастов, А. В. Ерастов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – 196 с.
77. Ерофеев В. Т. Цементные композиты каркасной структуры / В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина, В. И. Соломатов // Современные проблемы строительного материаловедения : материалы шестых акад. чтений РААСН. – Иваново : Изд-во Иван. архитектурно-строит. акад., 2000. – С. 482–485.
78. Естемесов З. А. Свойства бетонов на основе тонкомолотых многокомпонентных вяжущих / З. А. Естемесов, Ж. С. Урлибаев, М. У. Уралиева // Бетон и железобетон. – 1993. – № 1. – С. 9–10.
79. Железобетонные изделия и конструкции : науч.-техн. справ. / под ред. Ю. В. Пухаренко, Ю. М. Баженова, В. Т. Ерофеева. – СПб. : НПО «Профессионал», 2013. – 1048 с.
80. Зайцев Ю. В. Механика разрушения для строителей / Ю. В. Зайцев. – М. : Высш. шк., 1991. – 288 с.
81. Зайцев Ю. В. Прочность и долговечность конструкционных материалов с трещиной / Ю. В. Зайцев, С. Н. Леонович. – Минск, 2010. – 362 с.
82. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / П. Г. Комохов, В. Т. Ерофеев, Г. Е. Афиногенов [и др.]. – СПб. : Наука, 2010. – 192 с.
83. Изучение влияния дефектов железобетонных конструкций на развитие композиционных процессов арматуры / Г. А. Смоляго, В. И. Дронов, А. В. Дронов, С. И. Меркулов // Пром. и гражд. стр-во. – 2014. – № 12. – С. 25–27.
84. Интеллектуальный динамичный бетон / Б. Барраган, Х. Ронсеро, Р. Магаротто [и др.] // CP1 Междунар. бетон. пр-во. – 2011. – № 2. – С. 58–67.
85. Использование отходов производства ферросилиция / Б. Я. Трофимов, С. П. Горбунов, Ф. М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4. – С. 39–41.
86. Исследование механики разрушения каркасных композитов и изделий методом численного моделирования / В.Т. Ерофеев, В. И. Римшин, И. И. Меркулов // Бюл. Строит. техники. – 2003. – № 6. – С. 30.
87. Калашников В. И. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности / В. И. Калашников, С. В. Ананьев, Ю. С. Кузнецов [и др.] // Вестн. отд-ния строит. наук. – 2010. – № 14, т. 2. – С. 27–32.
88. Калашников В. И. Бетоны: макро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов / В. И. Калашников // Дни современного бетона. От теории к практике. – Запорожье, 2012. – С. 38–50.

89. Калашников В. И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев // Изв. вузов. Стр-во [Новосибирск]. – 2011. – № 12. – С. 40–45.
90. Калашников В. И. Влияние углеродных волокон на прочность порошкового бетона / В. И. Калашников, С. В. Ананьев, И. В. Ерофеева // Материалы Международной научно-практической конференции «Vedecyurokroknaprelomutysyachalety». – Praha, 2015. – С. 63–64.
91. Калашников В. И. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов // Изв. высш. учеб. заведений. Строительство. – 2016. – № 4 (688). – С. 30–37.
92. Калашников В. И. Терминология науки о бетоне нового поколения / В. И. Калашников // Строит. материалы. – 2011. – № 3. – С. 103–106.
93. Калашников В. И. Через рациональную реологию – в будущее бетонов / В. И. Калашников // Технологии бетонов. – 2007. – № 5. – С. 8–10 ; 2007. – № 6. – С. 8–11 ; 2008. – № 1. – С. 22–26.
94. Калиновский М. И. Применение фибры для повышения трещиностойкости бетона / М. И. Калиновский // Транспорт. стр-во. – 2008. – № 3. – С. 79.
95. Каприелов С. С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С. С. Каприелов, А. В. Шенфельд, Ю. Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4–7.
96. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16–20.
97. Каприелов С. С. Сверхвысокопрочный самоуплотняющийся фибробетон для монолитных конструкций / С. С. Каприелов, И. А. Чилин // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 3. – М. : МГСУ, 2014. – С. 158–164.
98. Карпенко Н. И. Теория деформирования железобетона с трещинами / Н. И. Карпенко. – М. : Стройиздат, 1976. – 208 с.
99. Касторных Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы : учебно-справочное пособие / Л. И. Касторных. – Ростов н/Д : Феникс, 2005. – 221 с.
100. Киселев Е. В. Разработка пенобетонов низкой плотности на белковом пенообразователе : дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Киселев. – Пенза, 2000. – 185 с.
101. Классификация композиционных материалов / К. И. Портной, А. А. Заболоцкий, С. Е. Салибеков, В. М. Чубаров. // Порошковая металлургия. – 1977. – № 12. – С. 70–75.

102. Классификация размерностей наноструктур и свойства композиционных материалов / П. Г. Комохов [и др.] // Academia. Архитектура и стро-во. – 2008. – № 4. – С. 90–93.
103. Кодыш Э. Н. Расчет железобетонных конструкций из тяжелого бетона по прочности, трещиностойкости и деформациям / Э. Н. Кодыш, Н. К. Никитин, Н. Н. Трекин. – М. : АСВ, 2011. – 352 с.
104. Комохов П. Г. Нанотехнология и структура радиационно-стойкого бетона / П. Г. Комохов. С. 344–370.
105. Комохов П. Г. Последовательный системно-дискретный анализ образования и развития трещин в тяжелом бетоне / П. Г. Комохов, Р. Л. Со-роко // Совершенствование технологии производства бетонов повышенной прочности и долговечности : тез. докл. 4-й респ. конф. – Уфа : НИИпром-строй, 1985. – С. 12–13.
106. Комохов П. Г. Физика и механика разрушения в процессах фор-мирования прочности цементного камня / П. Г. Комохов // Цемент. – 1991. – № 7–8. – С. 4–10.
107. Кондращенко В. И. Состояние и перспектива возведения мостов с использованием легких бетонов / В. И. Кондращенко, В. Н. Ярмаковский, Е. Н. Гузенко / Транспорт. стро-во. – 2007. – № 9. – С. 8–12.
108. Коротких Д. Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании / Д. Н. Коротких // Строит. материалы. – 2011. – № 3. – С. 96–99.
109. Коротких Д. Н. Закономерности разрушения структуры высоко-прочных цементных бетонов на основе анализа полных равновесных диа-грамм их деформирования. Ч. 1 / Д. Н. Коротких // Вестн. Волгогр. гос. архи-тектурно-строит. ун-та. Сер. Стр-во и архитектура. – 2010. – Вып. 26 – С. 56–67.
110. Коротких Д. Н. Прочность цементного камня и бетонов на его основе, модифицированных наноразмерными частицами / Д. Н. Коротких, О. В. Артамонова // Сборник статей Второй Международной конференции «Де-формация и разрушение материалов и наноматериалов». – М., 2007. – С. 447–449.
111. Коротких Д. Н. Трещиностойкость современных цементных бе-тонов (проблемы материаловедения и технологии) : монография / Д. Н. Ко-ротких. – Воронеж : Воронеж. ГАСУ, 2014. – 141 с.
112. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузеев. – М. : Стройиз-дат, 1980. – 536 с.
113. Корсаков В. Г. Физико-химическое прогнозирование свойств уг-леродных и оксидных дисперсных материалов и композитов на их основе: дисс... докт. техн. наук. – Л., 1981. – 558 с.

114. Красный И. М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя / И. М. Красный // Бетон и железобетон. – 1987. – № 5. – С. 10– 15.
115. Кунцевич О. В. Бетоны высокой морозостойкости для сооружений Крайнего Севера / О. В. Кунцевич. – Л. : Стройиздат, 1983. – 132 с.
116. Купер Дж., Пигготт М. Растрескивание и разрушение композитов // Механика разрушения. – М. : Мир, 1970. – С. 165– 216.
117. Ларионова З. М. Образование гидросульфоалюмината кальция и его влияние на основные свойства быстротвердеющего цемента / З. М. Ларионова – М. : НИИЖБ, 1959. – 64 с.
118. Лермит Р. Проблемы технологии бетона : Пер. с англ. / Р. Лермит. М. : Стройиздат, 1959. – 294 с.
119. Лесовик В. С. Геоника (геометика). Примеры реализации в строительном материаловедении / В. С. Лесовик. – Белгород. Изд-во БГТУ, 2014. – 206 с.
120. Лукутцева Н. П. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н. П. Лукутцева, А. А. Пыкин, Е. Г. Карпиков // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. – 66–67.
121. Макридин Н. И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 2 / Н. И. Макридин, И. Н. Максимова, Ю. В. Овсякова // Строит. материалы. – 2011. – № 7. – С. 72–75.
122. Макридин Н. И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 1 / Н. И. Макридин, И. Н. Максимова, Ю. В. Овсякова // Строит. материалы. – 2010. – № 10. – С. 74–77.
123. Максимова И. Н. Методологические аспекты комплексной оценки механического поведения цементных композитов / И. Н. Максимова, Н. И. Макридин, В. Т. Ерофеев // Регион. архитектура и стр-во. – 2015. – № 1. – С. 28–33.
124. Максимова И.Н. О параметрах механического поведения горных пород с позиций структурной механики разрушения материалов / И. Н. Максимова, Н. И. Макридин, Н. А. Егина, В. Т. Ерофеев // Регион. архитектура и стр-во. – 2017. – № 2 (31). – С. 25–31.
125. Максимова И.Н. Структура и прочность конструкционных цементных композитов / И. Н. Максимова, Н. И. Макридин, В. Т. Ерофеев, Ю. П. Скачков // Регион. архитектура и стр-во. – 2015. – № 1. – С. 16–21.
126. Математическое моделирование процессов динамического разрушения бетона / Н. Н. Белов, П. В. Дзюба, О. В. Кабанцев // Механика твердого тела. – 2008. – № 2. – С. 124–133.
127. Мелкозернистые бетоны на основе неполнителей из вторичного сырья / С.-А. Ю. Муртазаев, Д. К.-С. Батаев, Х. Н. Мажиев [и др.]. – М. : Комтехпринт, 2009. – 142 с.

128. Меркулов С. И. Некоторые вопросы развития теории реконструируемого железобетона / С. И. Меркулов, В. М. Бондаренко // Бетон и железобетон. – 2008. – № 2.
129. Метаболизм бактерий / М. В. Гусев, Л. А. Минсева. – М., 1992. – 384 с.
130. Метод численного моделирования для исследования механики разрушения бетонов и изделий на их основе / В. Т. Ерофеев, И. И. Меркулов, Е. А. Митина [и др.] // Строит. материалы. – 2006. – № 4. – С. 72–75.
131. Мещерин В. Добавки и дополнительные компоненты в современной технологии производства / В. Мещерин, М. Катц // СРІ Междунар. бетон. пр-во. – 2011. – № 11. – С. 14–21.
132. Микробиологическое разрушение материалов / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Е. А. Морозов [и др.] – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. – 128 с.
133. Микроструктура и свойства цементного камня с тонкомолотым пористым наполнителем / В. И. Соломатов, И. Д. Грдзелишвили, В. М. Казанский [и др.] // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1991. – № 2. – С. 35–41.
134. Мировая премьера в Австрии – арочный разводной мост из высокопрочного фибробетона // СРІ. Междунар. бетон. пр-во. – 2011. – № 1. – С. 132–134.
135. Моделирование биodeградации и биосопротивления строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, Е. А. Морозов // Известия высш. учеб. заведений. Строительство. – 2001. – № 9 – С. 36.
136. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С. С. Каприелов, В. И. Травуш, Н. И. Карпенко [и др.] // Строит. материалы. – 2008. – № 3. – С. 9–13.
137. Москвин В. М. Коррозия бетона / В. М. Москвин. – М. : Госстройиздат, 1952. – 344 с.
138. Мощанский Н. А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в агрессивных средах / Н. А. Мощанский. – М. : Стройиздат, 1962. – 235 с.
139. Мchedлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мchedлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1971. – С. 130–183.
140. Несветаев Г. В. Составы для инъектирования с двусадийным расширением / Г. В. Несветаев, Ю. И. Потапова // Наукoведение : интернет-журн. – 2013. – № 3. – С. 128.
141. Несветаев Г. В. Технология самоуплотняющихся бетонов // Строит. материалы. – 2008. – № 3. – С. 24–28.
142. Новичков П. И. Теоретические основы конструирования железобетонных элементов с учетом сопротивления физическим и химическим воздействиям / П. И. Новичков. – СПб. : Наука, 2011. – 216 с.

143. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н. И. Карпенко, С. Н. Карпенко, В. Н. Ярмаковский, В. Т. Ерофеев // *Academia. Архитектура и стр-во*. – 2015. – № 1. – С. 93–102.
144. Общая микробиология / под ред. Л. В. Алексеевой и Е. Н. Кондратьевой. – М., 1987. – 566 с.
145. Овчинников И. И. Долговечность железобетонной балки в условиях хлоридной агрессии / И. И. Овчинников, В. Н. Мигунов // *Строит. материалы*. – 2012. – № 8. – С. 76–84.
146. Ольшанский А. Г. Процессы гидратации портландцемента с минеральной пылью различного состава / А. Г. Ольшанский // *Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура*. – 1991. – № 12. – С. 50–53.
147. Оптимизация содержания отверждающих компонентов в винилэфирных композитах / В. Т. Ерофеев, Е. В. Волгина, И. В. Ерыкалина, С. В. Казначеев // *Изв. Юго-Зап. гос. ун-та*. – 2011. – № 5–2 (38). – С. 427–433.
148. Оптимизация составов бетонов с применением численного моделирования / В. Т. Ерофеев, И. И. Меркулов, А. И. Меркулов, П. С. Ерофеев. – Саранск. – 2006. – № 1. – С. 27–29.
149. Особенности процесса деформирования высокотрещиностойких бетонов с многоуровневым дисперсным армированием Д.Н. Коротких, А. Г. Кесарийский, Е.М. Чернышов // *Вюник Одесь^ Державної Академп. Будівництва та архітектури*. – Одесса. – Вып. 47, ч. 1. – 2012. – С. 193–200.
150. Особенности процессов гидратации и твердения цементного камня с модифицирующими добавками / В. И. Калашников, В. С. Демьянова, И. Е. Ильина, С. В. Калашников // *Известия вузов. Строительство*. – Новосибирск. – 2003. – № 6. – С. 26–29.
151. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, Ф. М. Иванов, А. В. Шейнфельд // *Бетон и железобетон*. – 1990. – № 12. – С.15–17.
152. Пат. 2495003 Российская Федерация, С1, МПК, С04В38/10, С04В24/14. Способ приготовления белкового пенообразователя / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, А. И. Емельянов [и др.] ; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – №2012112459/03, заявл. 30.03.2012 ; опубл. 10.10.2013.
153. Пауэрс Т. К. Физическая структура портландцементного теста / Т. К. Пауэрс // *Химия цемента* / под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М., 1969. – 560 с.
154. Пашенко А.А. Армирование цементного камня минеральным волокном / А. А. Пашенко, В. П. Сербин. – Киев : УкрНИИНТИ, 1970. – 45 с.
155. Петров В. А. Механизм, кинетика и прогнозирование разрушения гетерогенных материалов / В. А. Петров // *Механика композитных материалов*, 1986. – № 5. – С. 940–943.

156. Повышение трещиностойкости бетонных и железобетонных конструкций за счет армодемпфирования / П. Г. Комохов, Ю. В. Пухаренко, Ю. А. Беленцов, А. М. Харитонов // Пром. и гражд. стр-во. – 2008. – № 4. – С. 24–26.
157. Повышение трещиностойкости и водостойкости легких бетонов / Г. И. Горчаков, Л. П. Орендлихер, И. И. Ливанов, Э. Г. Мурадов. – М. : Стройиздат, 1971. – 138 с.
158. Полак А. Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций / А. Ф. Полак. – Уфа : Изд-во Уфим. нефт. ин-та, 1983. – 116 с.
159. Полковникова Г. А. Влияние карбонатных добавок на физико-механические свойства портландцемента и применение их в растворах и бетонах / Г. А. Полковникова // Труды Горьковского инженерно-строительного института. – Горький, 1957. – Вып. 3. – С. 3.
160. Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры // Строит. материалы. – №5. – 2007. – С. 2–4.
161. Порошковая активация нормально твердеющих и пропариваемых песчаных бетонов нового поколения / В. В. Калашников, Д. М. Валиев, Е. В. Гуляева [и др.] // Вестн. Волж. Регион. отд-ния. Вып. 15. – Н. Новгород : ННГАСУ, 2012. – С. 145–149.
162. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е. М. Чернышов, О. В. Артамонова, Д. Н. Коротких [и др.] // Строит. материалы. – 2008. – № 2 – С. 32–36.
163. Применение отходов ферросплавного производства с пониженным содержанием микрокремнезема В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, В. В. Пирожников [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – № 3. – С. 22–24.
164. Пухаренко Ю. В. Высокопрочный сталефибробетон / Ю. В. Пухаренко, В. Ю. Голубев // Пром. и гражд. стр-во. – 2007. – № 9. – С. 40–41.
165. Пухаренко Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // Строит. материалы. – 2006. – № 8. – С. 11–13.
166. Пухаренко Ю.В. Принципы формирования структуры и прогнозирование прочности фибробетонов / Ю. В. Пухаренко // Строит. материалы. – 2004. – № 10. – С. 47–50.
167. Работнов Ю. Н. Введение в механику разрушения / Ю. Н. Работнов. 2-е изд. – М. : Либроком, 2009. – 82 с.
168. Разработка способов повышения биостойкости строительных материалов / Б. В. Гусев, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.] // Пром. и гражд. стр-во. – 2012. – № 4. – С. 52–58.
169. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.

170. Реакционная активность измельченных горных пород в цементных композициях / В. И. Калашников, В. С. Демьянова, Ю. С. Кузнецов, С. В. Калашников // Изв. ТулГУ. Сер. Строит. материалы, конструкции и сооружения. – Тула. – 2004, вып. 7. – С. 26–34.

171. Римшин В. И. Элементы теории развития бетонных конструкций с неметаллической композитной арматурой / В. И. Римшин, С. И. Меркулов // Пром. и гражд. стр-во. – 2015. – № 5. – С. 38–42.

172. Розенталь Н. К. Вопросы коррозионной стойкости бетона при воздействии биологических активных сред / В. К. Розенталь, Г. В. Чехний // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 3. – М. : МГСУ, 2014. – С. 367–376.

173. Розина В. Е. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема / В. Е. Розина, Л. А. Урханова // Вестн. ИрГТУ. – 2011. – № 10. – С. 97–100.

174. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ (искусственные строительные конгломераты) : учеб. пособие для вузов / И. А. Рыбьев. – М. : Высш. шк., 1978. – 309 с.

175. Самоуплотняющийся бетон – путь в будущее / Д. Шуттер // СРІ. Междунар. бетон. пр-во. – 2013. – № 3. – С. 40–45.

176. Самоуплотняющийся бетон с измельченным карбонатом кальция. / И. Панерс, Б. Хаймс, Б. Барраган, Р. Гонзала // СРІ. Международное бетон. пр-во. – 2012. – № 1. – С. 34–40.

177. Свиридов В. Н. Оценка долговечности бетона в конструкциях морских сооружений по опыту строительства на Дальнем Востоке / В. Н. Свиридов, В. Д. Малок // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 3. – М., 2014. – С. 388–398.

178. Свиридов Н. В. Повышение долговечности цементобетонных аэродромных покрытий / Н. В. Свиридов. – М. : Транспорт, 1979. – 167 с.

179. Свод правил. Усиление железобетонных конструкций композитными материалами.

180. Сизов В. П. Прочность бетона на ВНВ / В. П. Сизов // Бетон и железобетон. – 1991. – № 12. – С.14–15.

181. Симоненко Л. И. Суперпластификатор на основе полиэлектролитных комплексов / Л. И. Симоненко, В. И. Стамбулко // Бетон и железобетон. – 1991. – № 11. – С.18–20.

182. Смоляго Г. А. Расчет сборно-монолитных железобетонных конструкций по образованию трещин с учетом коррозии / Г. А. Смоляго // Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 1. – М., 2014. – С. 358–364.

183. СНиП 3.04.03-85. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии. – М., 1999.

184. СНиП 52-01-2003. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. – М., 2003.
185. Современная микробиология / под ред. Й. Ленгелера, Г. Древса, Г. Шлегеля. – М., 2005. – 288 с.
186. Соломатов В. И. Интенсивная технология бетона / В. И. Соломатов, Н. К. Тахиров, Шахен Шах. – М. : Стройиздат, 1989. – 284 с.
187. Соломатов В. И. О влиянии размерных факторов дисперсного наполнителя на прочность эпоксидных композитов / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин // Механика композит. материалов. – 1982. – № 6. – С. 1008–1013.
188. Соломатов В. И. Особенности формирования свойств цементных композиций при различной дисперсности цементов и наполнителей / В. И. Соломатов, О. В. Кононова // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1991. – № 5. – С. 41–45.
189. Соломатов В. И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Новые композиционные материалы в строительстве. – Саратов, 1981. – С. 59.
190. Соломатов В. И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, Л. И. Дворкин, С. М. Чудновский // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1987. – № 1. – С. 60–63.
191. Соломатов В. И. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1984. – № 8. – С. 59–64.
192. Соломатов В. И. Цементные композиты с диатомитовым наполнителем / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, Е. А. Борисова // Научные исследования и их внедрение в строительной отрасли. – Саранск, 1989. – С. 45–47.
193. Соломатов В. И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1980. – № 8. – С. 61–70.
194. Соломатов В.И. Биотехнология получения клеев строительного назначения / В. И. Соломатов, Т. Ю. Абызова, В. Д. Черкасов // Изд. вузов. Стр-во. – 1999. – № 6. – С. 50–56.
195. Соломатов В.И. Начало строительной биологии / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. Т. Ерофеев // Пром. и гражд. стр-во. – 2000. – № 3. – С. 44–45.
196. Соломатов В.И. Строительные биотехнологии и биокомпозиты / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. Т. Ерофеев. – М. : Изд-во МИИТ, 1998. – 165 с.
197. Состав, структура и свойства цементных бетонов / под ред. Г. И. Горчакова. – М. : Стройиздат, 1976. – 144 с.
198. СП 28.133330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. – М., 2012. – 17 с.

199. СП 52–101–2003. Бетонные и железобетонные конструкции без предварительного напряжения. – М., 2004.
200. Степанова В. Ф. Современные проблемы обеспечения долговечности железобетонных конструкций / В. Ф. Степанова, В. Р. Фаликман // Бетон и железобетон взгляд в будущее : пленар. докл. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону. – М., 2014. – С. 275–289.
201. Страхов Ю. М. Активация цементных смесей электрогидравлическим способом / Ю. М. Страхов, С. Н. Бернштейн // Применение электрогидравлического эффекта в технологических процессах производства. Вып. 3. – Киев, 1970.
202. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, И. А. Пудов [и др.] // Строит. материалы. – 2011. – № 11. – С. 22–24.
203. Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В. В. Бабков, В. Н. Мохов, С. М. Капитонов, П. Г. Комохов. Страхов Ю. М. Активация цементных смесей электрогидравлическим способом / Ю. М. Страхов, С. Н. Бернштейн // Применение электрогидравлического эффекта в технологических процессах производства. Уфа : [б. и.], 2002. – 371 с.
204. Тахиров М. К. Роль природы поверхности в процессах структурообразования цементной композиции с волокнистым наполнителем / М. К. Тахиров // Сборник научных трудов МИИТа. – М. : МИИТ, 1998. – Вып. 902. – С. 48–51.
205. Тимашев В. В. Свойства цементов с карбонатными добавками / В. В. Тимашев, В. М. Колбасов // Цемент. – 1981. – № 10. – С. 10–12.
206. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в легкой и текстильной промышленности) / В. Б. Тихомиров. – М. : Легк. индустрия, 1974. – 263 с.
207. Травуш В. И. Некоторые направления развития теории живучести конструктивных систем зданий и сооружений / В. И. Травуш, В. И. Колчунов, Н. В. Ключева // Пром. и гражд. стр-во. – 2015. – № 3. – С. 4–9.
208. Урханова Л. А. Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой / Л. А. Урханова, С. А. Булитуев, С. А. Лхасаранов // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 1. – С. 39–44.
209. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1980. – 320 с.
210. Урьев Н. В. Коллоидно-цементные растворы / Н. В. Урьев, И. С. Дубинин. – Л. : Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1980. – 192 с.
211. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах / В. Р. Фаликман // Пром. и гражд. стр-во. – 2013. – № 1. – С. 31–34.

212. Федорцов А. П. Позитивная коррозия бетона как предпосылка улучшения их свойств агрессивными воздействиями / А. П. Федорцов // Вест. Морд. ун-та. – 2002. – №1–2. – С. 152–156.
213. Федорцов А. П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения : монография / А. П. Федорцов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та. – 2015. – 464 с.
214. Фибробетон и его применение в строительстве. / Под ред. Б. А. Крылова. – М., Стройиздат, 1979, - 173 с.
215. Физико-химическая механика дисперсных структур / под ред. П. А. Ребиндера. – М. : Наука, 1966. – 400 с.
216. Фокин Г. А. Волновая технология разработки строительных материалов на минеральном вяжущем / Г. А. Фокин, Н. Г. Вилкова, Н. А. Шапошников // Регион. архитектура и стр-во. – 2016. – № 1 (26). – С. 48–54.
217. Хозин В. Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России / В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, И. Р. Сибгатуллин [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 5. – С. 76–83.
218. Хозин В. Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности / В. Г. Хозин., О. В. Хохряков, И. Р. Сибогатулин // Технологии бетонов. 2009. № 11–12.
219. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л. И. Дворкин, В. И. Соломатов, В. Н. Воровой, С. М. Чудновский. – Киев : Будивельник, 1991. – 135 с.
220. Цементные композиции с кремнеземистыми наполнителями / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, А. П. Федорцов, Е. А. Борисова // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. 1990. – № 6. – С. 53–56.
221. Черкасов В. Д. Пенобетоны на основе пенообразователя из белков микробного синтеза. Получение и применение в строительстве / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, А. И. Емельянов. – Саранск.: Изд-во Мордов. ун-та, 2011. – 100 с.
222. Чернышов Е. М. Высокотехнологичные высокопрочные бетоны: вопросы управления их структурой / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии : материалы Междунар. конгр. «Наука и инновации в строительстве». – 2008. – Т.1, кн. 2. – С. 616–620.
223. Чернышов Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строит. материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С. 30–32.
224. Чернышов Е. М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов [электронный ресурс] / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких, О. В. Артамонова. – Режим доступа : <http://www.nanobuid.ru>.

225. Чернышов Е. М. Управление сопротивлением конгломератных строительных композитов разрушению (основные концепции и вопросы теории) / Е. М. Чернышов // Вестн. Гражд. инженеров. – 2009. – № 3(20). – С.148–159.
226. Чернышов Е. М., Дьяченко Е.И., Макеев А.И. Неоднородность структуры и сопротивление разрушению конгломератных строительных композитов: вопросы материаловедческого обобщения и развития теории / Е. М. Чернышов, Е. И. Дьяченко, А. И. Макеев / под общ. ред. Е. М. Чернышова. – Воронеж : ВГАСУ, 2012. – 97 с.
227. Шейкин А. Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А. Е. Шейкин А. Е. – М. : Стройиздат, 1974. – 192 с.
228. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М. : Стройиздат, 1979. – 344 с.
229. Шейнфельд А. В. Контроль качества высокопрочных бетонов классов В60 и В90 при возведении монолитных конструкций / А. В. Шейнфельд, Ю. А. Киселева, Л. В. Путырская // Строит. материалы. – 2012. – № 1. – С. 7–10.
230. Шестоперов С. В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С. В. Шестоперов. – М. : Стройиздат, 1966. – 217 с.
231. Шиппер З. Применение СУБ и текстильного армирования / З. Шиппер // СРІ Международное бетонное производство. – 2013. – № 1. – С. 104–108.
232. Щуров А. Ф. Дисперсная структура и прочность гидросиликатов кальция / А. Ф. Щуров // Гидросиликаты кальция и их применение : тез. докл. Всесоюзн. Семинара. – Каунас, 1980. – С. 159–161.
233. Щуров А. Ф. Природа хрупкого разрушения цементного камня / А. Ф. Щуров, Т. А. Ершова // Физика хрупкого разрушения. – Киев, 1976. – С. 99–102.
234. Экономия материалов и энергетических ресурсов в технологии бетонов / Л. А. Малинина, В. Г. Довжик, М. Ю. Лещинский, З. Б. Энтин // Бетон и железобетон. – 1988. – № 9. – С. 25–27.
235. Элементы теории реконструкции железобетонов : монография / В. М. Бондаренко, А. В. Боровских, С. В. Марков, В. И. Римшин. – Н. Новгород, 2001.
236. Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминокислотными соединениями / В. Т. Ерофеев, Ю. А. Соколова, А. Д. Богатов [и др.] ; под общ. ред. акад. РААСН Ю. А. Соколовой и чл.-кор. РААСН В. Т. Ерофеева. – М. : Палеотип, 2008. – 244 с.
237. Ярмаковский В. Н. Прочностные и деформативные характеристики бетона при низких отрицательных температурах / В. Н. Ярмаковский // Бетон и железобетон. – 1971. – № 10. – С. 24–25.

238. A Biological Approach To Enhance Strength And Durability In Concrete Structures / M.V. Seshagiri Rao, V.Ch. Sasikala and Srinivasa Reddy // International Journal of Advances in Engineering and Technology (IJAET). – 2012. – Vol. 4(2). – P. 392–399.
239. Achal V. Lactose mother liquor as an alternative nutrient source for microbial concrete production by *Sporosarcina pasteurii* / V. Achal, A. Mukherjee, P. C. Basu, M. S. Reddy // Journal of Industrial Microbiology Biotechnology. – 2009. – Vol. 36. – № 3. – P. 433–438.
240. Achal V. Microbial concrete: A way to enhance the durability of concrete buildings / V. Achal, A. Mukherjee, M. S. Reddy // Journal of Materials in Civil engineering – 2011. – Vol. 23. – № 6. – P. 730–734.
241. Achal V. Microbial remediation of defects in building materials and structures : PhD thesis. – India : Thapar University, Patiala, 2010. – P. 1–263.
242. Ahmad S. Effects of Key Factors on Compressive and Tensile Strengths of Concrete Exposed to Elevated Temperatures / S. Ahmad, Y. S. Sallam, M. A. Al-Hawas // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2014. – 39(6). – P. 4507–4513.
243. Anju S. Boards of directors and substitution effects of alternative governance mechanisms / S. Anju, Kenneth J. Rediker // Strategic Management Journal. – 1995. – Vol 16 (2). – P. 85–99.
244. Arabi N. Formation of C-S-H in calcium hydroxide-blast furnace slag-Quartz-water system In autoclaving conditions / N. Arabi, R. Jauberthie, N. Chelghoum, L. Molez // Advances in Cement Research. – 2015. – 27(3). – P. 153–162.
245. Asgersson H. Silica fume in cement and silane for counteracting of alkali-silica reaction in old concrete / H. Asgersson // Cement and Concrete Research. – 1986. – Vol. 16. – № 3. – P. 423–428.
246. ASTM C 117 “Standard test method for materials finer than 75- μ m (№ 200) sieve in mineral aggregates by washing, American Society for Testing and Materials – 2004.
247. ASTM C 618 “Standard specifications for coal flyash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete”, American Society for Testing and Materials – 2012.
248. Bacterial calcification / H. Knorre, W. Krumbein // Microbial Sediments. Springer-Verlag, R. E. Riding, S. M. Awramik (eds.). – Berlin, Germany, 2000. – P. 25–31.
249. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials // W. De Muynck, D. Debrouwer, N. De Belie, Verstraete W. Cem. 38 Concr. Res. – 2008. – Vol. 38 (7). – P. 1005–1014.
250. Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals / S. Castanier, G. Le Metayer-Levrel, J.P. Perthuisot, R.E. Riding, S.M. Awramik // Microbial sediments. Heidelberg : Springer-Verlag. – 2000. – P. 32–39.

251. Bacterially induced Mg-Calcite formation: Role of Mg²⁺ in development of crystal morphology / M. T. Gonzalez-Munoz, K. Ben-Chekroun, A. Ben-Aboud, J. M. Arias, M. Rodriguez-Gallego // *Journal of Sedimentary Research*. – 2000. – Vol. 70. – P. 559–564.
252. Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of exopolysaccharides and amino acids / O. Braissant, G. Cailleau, C. Dupraz, E. P. Verrecchia // *J. Sediment Res* –2003 –Vol. 73 – P. 485–490.
253. Bang S. S. Calcite precipitation induced by polyurethane immobilized *Sporosarcina pasteurii* / S.S. Bang, J. K. Galinat, V. Ramakrishnan // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2001. – Vol. 28, № 4 – P. 404–409.
254. Biomediated precipitation of calcium carbonate metastable phases in hypogean environments: A short review / S. Sanchez-Moral, J. C. Canaveras, L. Laiz [et. al.] // *Geomicrobiology Journal*. – 2003. – Vol. 20(5). – P. 491–500.
255. Biomineralisation of carbonates by *Halomonas eurihalina* in solid and liquid media with different salinities: crystal formation sequence / M. A. Rivadeneyra, G. Delgado, A. Ramos-Cormenzana, R. Delgado // *Res Microbiol*. – 1998 – Vol. 149 – P. 277–287.
256. Boertje G. A. Chemical and physical characteristics of pumice as a growing medium / G. A. Boertje // *Acta hortic* –1995. – Vol. 401 – P. 85–88.
257. Buil M. High strength mortars containing condensed silica fume / M. Buil, A. M. Paillere, B. Poussel // *Cement and Concrete Research*. – 1984. – Vol. 14, № 5. – P. 639–704.
258. Burg R. G. Engineering Properties of commercially Available High-Strength concretes / R. G. Burg, B. W. Ost // *Portland cement Association. Bulletin RDID 4TSNI.914.1992*. – P. 56–57.
259. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis - the microbiologist point of view / S. Castanier, G. Le Metayer-Levrel, J. P. Perthuisot // *Sediment Geol*. – 1999 –Vol. 126 – P. 9–23.
260. Caporaso J. G. Ultra-high-throughput microbial community analysis on the Illumina HiSeq and MiSeq platforms / J. G. Caporaso, C. L. Lauber, W. A. Walters [et al.] // *ISME J*–2012. – P. 1–4.
261. Castanier S. Carbonate precipitation and limestone genesis – the microbiologist point of view / S. Castanier, G. LeMétayer-Levrel, J. P. Perthuisot // *Sedimentary Geology* –1999. – Vol.126, № 1– P. 9–23.
262. Challinor A. B. Belemnites from the upper Ohauan Stage at Kawhia Harbour, New Zealand / A. B. Challinor // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. – 1996. – Vol. 39 – P. 211–223.
263. Chun Xiang Qian Cementation of sand grains based on carbonate precipitation induced by microorganism / Chun Xiang Qian, Qingfeng Pan, Ruixing Wang. – 2010. – Vol. 53(8) – P. 2198–2206.

264. Cihan M. T. Response surfaces for compressive strength of concrete / M. T. Cihan, A. Güner, N. Yüzer // *Construction and Building Materials*. – 2013. – № 40. – P. 763–774.
265. Clear C. A. The effect of autogenous healing upon leakage of water through cracks in concrete / C. A. Clear // 585 Cement and Concrete Association, Technical Report 559, Wexham Springs, Slough, UK–1985.
266. Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-induced carbonate biomineralization / C. Rodriguez-Navarro, M. Rodriguez-Gallego, K. Ben Chekroun, M. T. Gonzalez-Munoz // *Appl Environ Microbiol.* –Vol. 69. – P. 2182–2193.
267. Day M. Lantana: Current Management Status and Future Prospects / M. Day, C. J. Wiley, J. Playford, M. P. Zalucki // ACIAR, Canberra, ACT, Australia. – 2003.
268. De Infusies en de Ontdekking der Backterien, Jaarboek van de Koninklijke Akademie v. Wetenschappen / M. Beijerinck. Muller, Amsterdam, 1913.
269. De Muynck W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials / W. De Muynck, D. Debrouwer, N. DeBelie, W. Verstraete // *Cementand Concrete Research* – 2008. –Vol. 38, № 7 – P. 1005–1014.
270. De Muynck W. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete / W. De Muynck, C. Kathelijn, N. De Belie. // *Construction and Building Materials*. – 2008. – Vol. 22(5). – P. 875–885.
271. Dhami K. Ultrastructural and molecular characterization of a bacterial symbiosis in the ecologically important scale insect family Coelostomidiidae / K. Dhami, A. P. Turner , P. Deines [et al.]. – 2012. – Vol. 81. – P. 537–546.
272. Di Lorenzo A. Characterization and performance of a toluene-degrading biofilm developed on pumice stones / A. Di Lorenzo, M. Varcamonti, P. Parascandola [et al.]. –2005. – Vol 17, № 4(1) – P. 4.
273. Dick J. Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species / J. Dick, W. De Windt, B. De Graef [et al.]. – 2006. – Vol 17(4). – P. 357–367.
274. Difference Between Gram Positive and Gram negative Bacteria / Lakna Panawala "Gram-positive cellwall-schematic" By Twooars at the English language Wikipedia (CC BY-SA 3.0) via Commons Wikimedia Sydney, Australia. – 2017. – P. 1–13.
275. Djonlagic J. Influence of a low content of PEO segment on the thermal, surface and morphological properties of triblock and diblock PCL copolymers / J. Djonlagic, M. Ponjavic, M. S. Nikolic, S. Jevtic, J. Rogan, S. Stevanovic. – 2003. – Vol 24 (4) – P 323 – 335.
276. Dry C. Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete / C. Dry, W. McMillan // *Smart Mater Struct.* – 1996. – Vol. 5(3) – P. 297–300.

277. Edvardsen C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete / C. Edvardsen // *ACI Materials Journal*. – 1999. – Vol. 96, № 7. – P. 448–454.
278. Edward G. *Fundamentals of High Performance Concrete* / G. Edward, P. Nawy. 2001. – P. 302.
279. Environmental genome shotgun sequencing of the Sargasso Sea / J. C. Venter, K. Remington, J. F. Heidelberg, [et. al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 304. – P. 66–74.
280. Extremophilic microbes: Diversity and perspectives / Satyanarayana C. Raghukumar, S. Shivaji // *Current Sci*. – 2005. – Vol. 89 (1). – P. 78–90.
281. Feldman R. F. The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars / R. F. Feldman // *Cement and Concrete Research*. – 1986. – Vol. 16, № 3. – P. 31–39.
282. Ferris F. G., Stehmeier L. G. Bacteriogenic mineral plugging. Patent 5, 143, 155. Washington, DC: U.S. Patent Office. – 1992.
283. Figurovskaya V. N. Chromaticity characteristics of $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ and I_2 : molecular Iodine as test form alternative to Nessler's reagent / V. N. Figurovskaya, V. M. Ivanov, Yu. A. Barbalat, N. I. Ershova // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 60, № 7. – P. 707–710.
284. Gao C. On the mechanism of constitutive Pdr1 activator-mediated PDR5 transcription in *Saccharomyces cerevisiae*: evidence for enhanced recruitment of coactivators and altered nucleosome structures. / Gao C. [et al.] // *J. Biol Chem*. – 2004. – Vol. 279 (41), № 426. – P. 77–86.
285. Ghosh P. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar / P. Ghosh, S. Mandal, B. D. Chattopadhyay, S. Pal // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Vol. 35, № 10. – P. 1980–1983.
286. Ghosh S.K. (ed.) *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*, Wiley WCH, Weinheim. – 2009. – P. 183–218.
287. Goldman A, Schoenfeld WG, Goorvitch D, Chackerian Jr. C, Dothe H, Me'len F, et al. Updated line parameters for OH X2 P—X2 P (v00,v0) transitions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* –1998. – Vol. 59 (4) – P. 53–69.
288. Guadalupe Sierra-Beltran M. Characterization of sustainable bio-based mortar for concrete repair / M. Guadalupe Sierra-Beltran, H. M. Jonkers, E. Schlangen // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 67, № 9. – P. 344–352.
289. Guppy N. Trends in Participation in Higher Education by Gender / N. Guppy, S. Gilbert // J. Curtis et al. (eds) *Social Inequality in Canada: Patterns, Problems, Policies*. Toronto: Prentice Hall. –1988.
290. Hager M. D. , Van der Zwaag S. , Peter Greil , Christoph Leyens , Ulrich S. Schubert. *Self-Healing Materials*. – 2010. – Vol. 22 – P. 5424–5430.
291. Hammes F. Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation / F. Hammes, W. Verstraete // *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. – 2002. – Vol. 1, № 1. – P. 3–7.

292. Hua Xia Self-healing of Engineered Cementitious Composites (ECC) in Concrete Repair System / Hua Xia // MASc thesis, Delft University of Technology, Netherlands. – 2010. – P. 1–56.
293. Huysman, P. Factors affecting the colonization of nonporous and porous packing material in model upflow methane reactors / P. Huysman, P. van Meenem, P. van Assche, W. Verstraete // *Biotechnol. Lett.* – 1983. – Vol. 5 – P. 643–648.
294. Ince A., Kati H., Yilmaz H. Isolation and identification of bacteria from *Thaumatococcus pinnatifidus* Den. and Schiff. (Lep., Thaumatococcaceae) and determination of their biocontrol potential. – 2000. – Vol 24 (12) – P. 3005– 3015.
295. Jing Xu. Multiscale, Mechanical quantification of self-healing concrete incorporating nonureolytic bacteria-based healing agent / Jing Xu, Wu Yao. // *Cement & Concrete research.* – 2014. – Vol. 64. – P. 1–10.
296. Jonkers H. M. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete / H. M. Jonkers, A. Thijssen, G. Muyzer [et al.] // *Ecological engineering.* – 2010. – Vol. 3, № 62. – P. 230–235.
297. Jonkers H. M. At two component bacteria based self-healing concrete / H. M. Jonkers // *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II.* – 2009. – № 3. – P. 215–220.
298. Jonkers H. M. Development of a bacteria-based self-healing concrete / H. M. Jonkers, E. Schlangen // *Tailor Made Concrete Structures- New Solution for Society.* – 2008. – P. 425–430.
299. Jonkers H. M. Self-healing concrete: a biological approach / H. M. Jonkers // *Self-healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer – 2007. – P. 195–204.
300. Joseph C. Issues relating to the autonomic healing of cementitious materials / C. Joseph, A. Jefferson, M. Canoni // 1st international conference on self-healing materials: Noordwijk aan Zee, the Netherlands. – 2007. – P. 53.
301. Kamada T. The effects of surface preparation on the fracture behavior of ECC / T. Kamada, V. C. Li // *Concrete repair system, Cement and Concrete Composites.* – 2000. – Vol. 22, № 6. – P. 422–431.
302. Kaoru Sumino. Isolation of Subclones with Different Tumorigenicity and Metastatic Ability from Rat Nephroblastoma Cell Line / Kaoru Sumino, Yoji Nagashima, Yoshiharu Ohaki, Makoto Umeda // *ENUT.* – 1992. – Vol 42. – P. 166–176.
303. Kim M. Forkhead-associated domains of the tobacco NtFHA1 transcription activator and the yeast Fhl1 forkhead transcription factor are functionally conserved / M. Kim, J.W. Ahn, K. Song, K. H. Paek, H. S. Pai // *J Biol Chem.* – 2002. – Vol. 277(41). – P. 38781–38790.
304. Kitis M. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice / M. Kitis, S. S. Kaplan, E. Karakaya, N. O. Yigit, G. Civelekoglu // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 66, № 1. – P. 130–138.

305. Knorre H. V. Bacterial calcification / H. V. Knorre, W. E. Krumbein // *Microbial Sediments*, Springer. – 2000. – P. 25–31.
306. Kucharski E., Whiffin V., Cord-Ruwish R., Al-Thawadi S. International Patent № WO2006/066326 – 2006.
307. Li X. Y. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge / X. Y. Li, S. F. Yang // *Water Research*. – 2007. – Vol. 41 (5) – P. 1022–1030.
308. Lightweight Aggregate Concrete. Codes and standards. State-of-art. Prepared by fib Task Group TG 8.1. CEB-FIP (fib). – Stuttgart, 1999.
309. Lotfy A. Lightweight Self-consolidating Concrete with Expanded Shale Aggregates: Modelling and Optimization / A. Lotfy, K. M. A. Hossain, M. Lachemi // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2015. – № 9(2). – P. 185–206.
310. Ma H. Effect of self-healing on water permeability and mechanical property of Medium-Early-Strength Engineered Cementitious Composites / H. Ma, S. Qian, Z. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 68. – № 10. – P. 92–101.
311. Mechtcherine V. Application of superabsorbent polymers in concrete construction / V. Mechtcherine, H. W. Reinhardt // *RILEM State of the Art Reports 2*. Springer. – 2012.
312. Mendenhall W. M. Statistics for engineering and the sciences (sixth edition) / W. M. Mendenhall, T. L. Sincich // *Statistics for Engineering and the Sciences*. – 2016. – P. 1–1166.
313. Microbial carbonate precipitation in construction materials / W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete // *Ecol. Eng.* – 2010. – № 36 (2) – P. 118 – 136.
314. Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures / S. M. Wei, S. M. Sanchez, D. Trejo, C. Gillis // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2010. – Vol. (8) – P. 748–754.
315. Mihashi H. Fundamental study on development of intelligent concrete with selfhealing capability for prevention of water leakage / H. Mihashi, Y. Kaneko // *Journal of Architecture and Building Science*. – 2000. – Vol. 115 (1456). – P. 1– 4.
316. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities / S. Douglas, T. J. Beveridge // *FEMS Microbiol Ecol.* – 1998. – Vol. 26. – P. 79–88.
317. Mitchell J. K. Closure to “Biological Considerations in Geotechnical Engineering” / J. K. Mitchell, J. Carlos Santamarina. – 2005. – Vol. 131. – № 10. – P. 1222–1233.
318. Mobley H. L. T. Microbial Urease: Significance, Regulation and Molecular Characterization / H. L. T. Mobley, R. P. Hausinger // *Microbiological Reviews*. – 1989. – Vol. 53. – P. 85–108.
319. Montgomery R. A. Multi-purpose canister storage unit and transfer cask thermal analysis / R. A. Montgomery, K. A. Niemer, C. N. Lindner // *Ameri-*

can Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division, (Publication) HTD. – 1997. – 350. – P. 45–54.

320. Mookhoek S. D. Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character / S. D. Mookhoek, S. Vander Zwaag, N. H. van Dijk, H. M. Jonkers, W. G. Sloof // *Philosophical Transactions A: Mathematical, Physical and Engineering Science*. – 2009. – Vol. 367. – № 3. – P. 1689–1704.

321. Mukherjee A. Biocalcification by *Sporosarcina pasteurii* using corn steep liquor as nutrient source / A. V. Mukherjee, M. S. Reddy // *Industrial Biotechnology*. – 2010. – Vol. 6, № 3. – P. 170–174.

322. Nabil B. Effectiveness of different solutions to reduce plastic shrinkage in hot climate concreting / B. Nabil, A. Aissa, B. I. Aguida // *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. – 2010. – P. 853–863.

323. Navneet C. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of flyash concrete / C. Navneet, S. Rafat, R. Anita // *Construction and Building Materials* – 2012. – Vol. 28. – № 1. – P. 351–356.

324. Ng W. L. Broad spectrum pro-quorum-sensing molecules as inhibitors of virulence in vibrios / W. L. Ng, L. Perez, J. Cong, M. F. Semmelhack, B. L. Bassler // *PLoS Pathog* 8. – 2012.

325. Nishiwaki T. Development of self-healing system for concrete with selective heating around crack / T. Nishiwaki [et al.] // *J. Adv. Concr. Technol.* – 2006. – Vol. 4 (2). – P. 267–275.

326. Nolan E. P. A. Effects of three durability enhancing physical properties of near surface concrete products on some / E. P. A. Nolan, M. Basheer, A. E. Long // *Construction and Building Materials*. – 1995. – Vol. 9(5). – P. 267–272.

327. O'Reilly K. T. Degradation of pentachlorophenol by polyurethane-immobilized *Flavobacterium* cells / K. T. O'Reilly, R. L. Crawford. – 1989. – Vol. 55(9). – P. 2113–2118.

328. Park J. Calcite-Forming Bacteria for Compressive Strength Improvement in Mortar / J. Park, M. Park, W.-Y. Chun, S.-Y. I. Ghim. // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 20(4). – P. 8.

329. Patil A. A. Effect of curing condition on strength of geopolymer concrete / Patil A. A. // *Advances in Concrete Construction*. – 2014. – Vol. 2, № 1 – P. 29–37.

330. Pelletier S. Forage nonstructural carbohydrates and nutritive value as affected by time of cutting and species / S. Pelletier, G. F. Tremblay, G. Belanger [et al.]. – 2010. – Vol. 102 (5). – P. 1388–1398.

331. Polymorphism of CaCO_3 precipitated in a constant-composition environment / C. Y. Tai, F. B. Chen // *AIChE Journal*. – 1998. – Vol. 44 (8). – P. 1790–1798.

332. Production in seawater of thermostable alkaline protease by a halotolerant strain of *Bacillus licheniformis* / M. G. Fortina, P. L. Manachini // *Biotechnol. Lett.* – 1998. – Vol. 20. – P. 565–568.
333. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon / E. Boquet, A. Boronat, A. Ramos-Cormenzana // *Nature.* – 1973. – Vol. 246. – P. 527–529.
334. Prokaryotes: The unseen majority / W. B. Whitman, D.C. Coleman, W. J. Wiebe // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1998. – Vol. 95. – p. 6578–6583.
335. Prokaryotic diversity-Magnitude, dynamics and controlling factors / V. Torsvik, L. Ovreas, T.F. Thingstad // *Science.* – 2002. – Vol. 296. – P. 1064–1067.
336. Raijiwala D. B. High Performance Green Concrete / D. B. Raijiwala, H. S. Patil // *Civil Engineering and Architecture* – 2013. – Vol. 1 (1). – P. 1–6.
337. Ramachandran S. K. Remediation of concrete using microorganisms / S. K. Ramachandran, V. Ramakrishnan, S. S. Bang // *ACI Materials Journal.* – 2001. – Vol. 98, № 1. – P. 3–9.
338. Ramakrishnan V. A novel technique for repairing cracks in high performance concrete using bacteria / V. Ramakrishnan, S. S. Bang, K. S. Deo // *Proc. international conference on high performance high strength concrete, Perth, Australia.* – 1998. – P. 597–618.
339. Richard P. Composition of Reactive Powder Concrete. Scientific Division Bougies / P. Richard, M. Cheurezy // *Cement and Concrete Research.* – Vol. 25. – № 7. – 1995. – P. 1501–1511.
340. Rodriguez-Navarro C. Conservation of ornamentals tone by *Myxococcus xanthus* in induced carbonate biomineralization / C. Rodriguez-Navarro, M. Rodriguez-Gallego, K. B. Chekroun, M. T. Gonzalez-Munoz // *Applied Environmental Microbiology.* – 2003. – Vol. 69. – № 4. – P. 2182–2193.
341. Sagripanti J. L. Comparative sporicidal effects of liquid chemical agents / J. L. Sagripanti, A. Bonifacino. – 1996. – Vol. 62(2). – P. 545–551.
342. Sahmaran M. Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes flyash / M. Sahmaran, V.C. Li // *Cement and Concrete Research.* – 2009. – Vol. 39. – № 11. – P. 1033–1043.
343. Sarmast M. Micromorphological and biocalcification effects of *Sporosarcina pasteurii* and *Sporosarcina ureae* in sandy soil columns / M. Sarmast, M. H. Farpoorcal, M. Sarcheshmehpoor, M. K. Eghbal // *Journal of Agricultural Science and Technology.* – 2014. – № 14. – P. 681–693.
344. Schlangen E., Jonkers H.M. Self-healing of cracked concrete: A bacterial approach. In Carpenteri et al (eds): *Proc of FRACOS6: Fracture mechanics of concrete and concrete structures, Catania, Italy*– 2007. – P. 1821 – 1826.
345. Self-Healing of Concrete Cracks by Ceramsite-Loaded Microorganisms / Jing Xu, Xianzhi Wang, Junqing Zuo, Xiaoyan Liu // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2018. – P. 1–8.
346. Silica fume in concrete // *ACI materials journal.* – 1987. – P. 158–166.

347. Srinivasan C. B. Development of rapid-set high-strength cement using statistical experimental design / C. B. Srinivasan, L. N. Narasimhan, S. V. Ilango // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – 33(9) – P. 1287–1292.
348. Stocks-Fischer S. Microbiological precipitation of CaCO_3 / S. Stocks-Fischer, J. K. Galinat, S. S. Bang // *Soil Biology and Biochemistry*. – 1999. – Vol. 31. – № 11. – P. 1563–1571.
349. Thao T. D. P. Implementation of self-healing in concrete - Proof of concept / T. D. P. Thao [et al.] // *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering* – 2009. – Vol. 2. – № 2. – P. 116–125.
350. The biotechnological utilization of cheese whey / M. I. Gonzalez Siso // *Biores. Tech.* – 1996. – Vol. 57. – P. 1–11.
351. The importance of physical isolation to microbial diversification / R. T. Papke, D. M. Ward // *FEMS Microbiol Ecol.* – Vol. 48. – № 3. – P. 293–303.
352. Van Nostrand R. Craig Leverage in central composite designs / R. Van Nostrand // *Annual Quality Congress Transactions*. – 1990. – Vol. 44. – P. 689–693.
353. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria- or polymer-based healing agents / Van Tittelboom K. – Ghent University : Ghent. – 2012. – P. 344.
354. Van Tittelboom K. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent / K. Van Tittelboom, N. De Belie, D. Van Loo, P. Jacobs. // *Cement and Concrete Composites*. – 2011. – Vol. 33. № 4. – P. 497–505.
355. Vandamme E. J. Improved production of bacterial cellulose and its application potential / E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, P. De Wulf // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – Vol. 59, № 1. – P. 93–99.
356. Van Tittelboom K. Use of bacteria at repair crack sin concrete / K. Van Tittelboom, N. De Belie, W. De Muynck, W. Verstraete // *Cement Concrete Research*/ – 2010. – Vol. 40, № 1. – P.157–166.
357. Wang J. Y. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete / J. Y. Wang , N. De Belie, W. Verstraete // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2012. – Vol. 39, № 4. – P. 567–577.
358. Wang J. Y., Snoeck D., Vlierberghe S.V., Verstraete W., De Belie N. Application of hydrogelen capsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete / J. Y. Wang, D. Snoeck, S. V. Vlierberghe, W. Verstraete, N. De Belie // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 68. – P. 110–119.
359. Wang X. A novel support for the immobilization of lipase and the effects of the details of its preparation on the hydrolysis of triacyl glycerides / X. Wang, E. Ruckenstein. – 1993. – Vol. 7, № 2. – P. 117–122.

360. Wang J. Y. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete / J. Y. Wang, K. VanTittelboom, N. DeBelie, W. Verstratete // *Construction Building Materials*. – 2012. – Vol. 26, № 1. – P. 532–540.
361. Wang L. Growth propagation of yeast in linear arrays of microfluidic chambers over man generations / L. Wang, J. Liu, X. Li [et al.] // *Biomicrofluidics*. – 2011. – Vol. 5, № 4. – P. 44118– 44119.
362. Whiffin V. S. Microbial CaCO₃ Precipitation for the production of biocement. – PhD thesis, Murdoch University, WesternAustralia. – 2004. – P. 1–154.
363. Wiktor V. Quantification of crack healing in novel bacteria-based self-healing concrete / V. Wiktor, H. M. Jonkers // *Cement Concrete Composite*. – 2011. – Vol. 33, № 7. – P. 763–770.
364. Wright G. D. Bacterial resistance to antibiotics: enzymatic degradation and modification / G. D. Wright // *Adv. Drug Deliv.* – 2005. – Vol. 57. – P. 1451–1470.
365. Yangyang L. Hydraulic conductance and vulnerability to cavitation in corn (*Zea mays* L.) hybrids of differing drought resistance / L. Yangyang, J. S. Sperry, M. Shaoa // *Environmental and Experimental Botany*. – 2009. – Vol. 66. – P. 341–346.
366. Yingzi C. International Immunology / C. Yingzi, E. Rabin, H. H. Wortis. – 2009. – Vol. 3, № 5. – P. 467–476.
367. Zemskov S. V. Two analytical models for the probability characteristics of a crack hittingen capsulated particles: application to self-healing materials / S. V. Zemskov, H. M. Jonkers, F. J. Vermolen // *Computational Materials Science*. – 2011. – Vol. 50, № 12. – P. 3323–3333.
368. Zhong L. A New Microbial Plugging Process and Its Impact on Fracture Remediation / L. Zhong, M. R. Islam. – 1995. – P. 703–715.

Приложение А

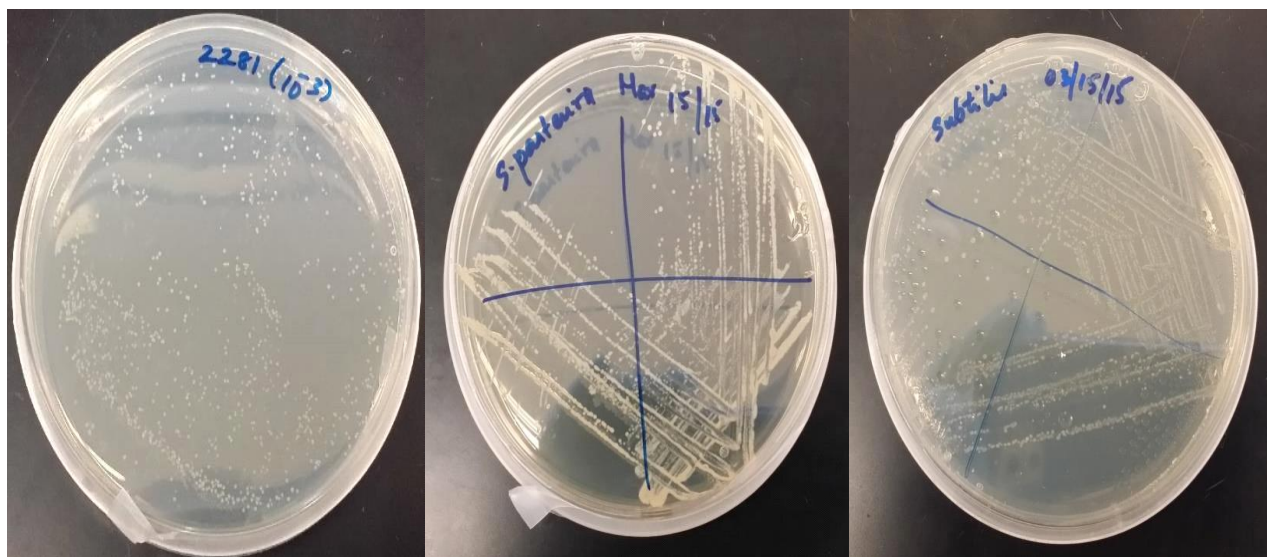


Рисунок А.1 – Чашки с агаровой средой и культурами *Sporosarcina pasteurii* (слева), *Sporosarcina ureae* (в центре) и *Spizizenii* (подвид *Bacillus subtilis*) (справа)

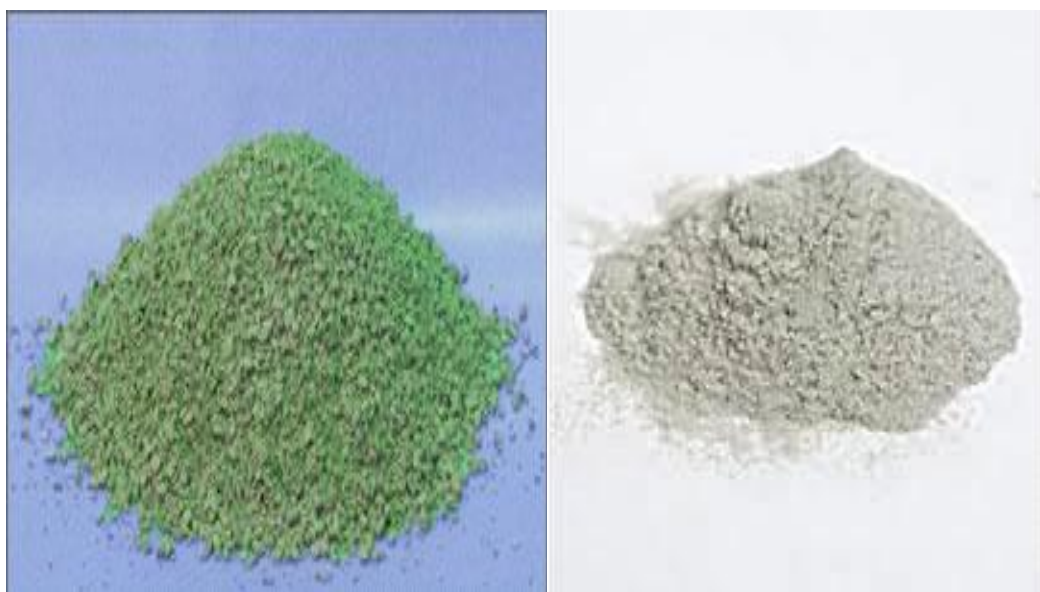


Рисунок А.2 – Цеолит (слева) и пемза (справа)



Рисунок А.3 – Выращенная в термостате культура на жидкой питательной среде



Рисунок А.4 – Выращенная культура, перенесенная в пробирки объемом 50 мл фирмы «Falcon»



Рисунок А.5 – Центрифуга (слева); установленные в роторе центрифуги пробирки фирмы «Falcon» (справа), ротор с крышкой, готовый к центробежной обработке образцов (снизу)



Рисунок А.6 – Пробирки фирмы «Falcon» с полученными клетками (слева), и с бактериальными клетками (справа)

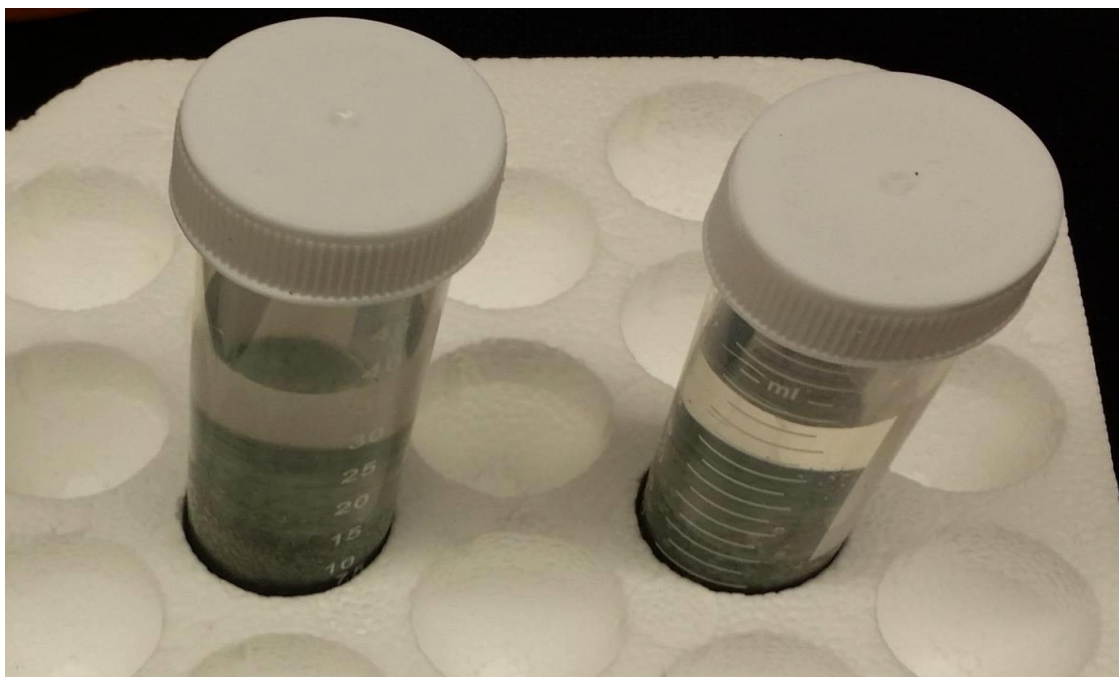


Рисунок А.7 – Бактериальные клетки, иммобилизованные в цеолите и пемзе



Рисунок А.8 – Разбавленный питательный раствор, использованный вместо воды для замеса



Рисунок А.9 – Кубики, изготовленные из цементного раствора, и пресс-форма



Рисунок А.10 – Схема проведения испытания на сжатие



Рисунок А.11 – Балочки из цементного раствора и пресс-формы

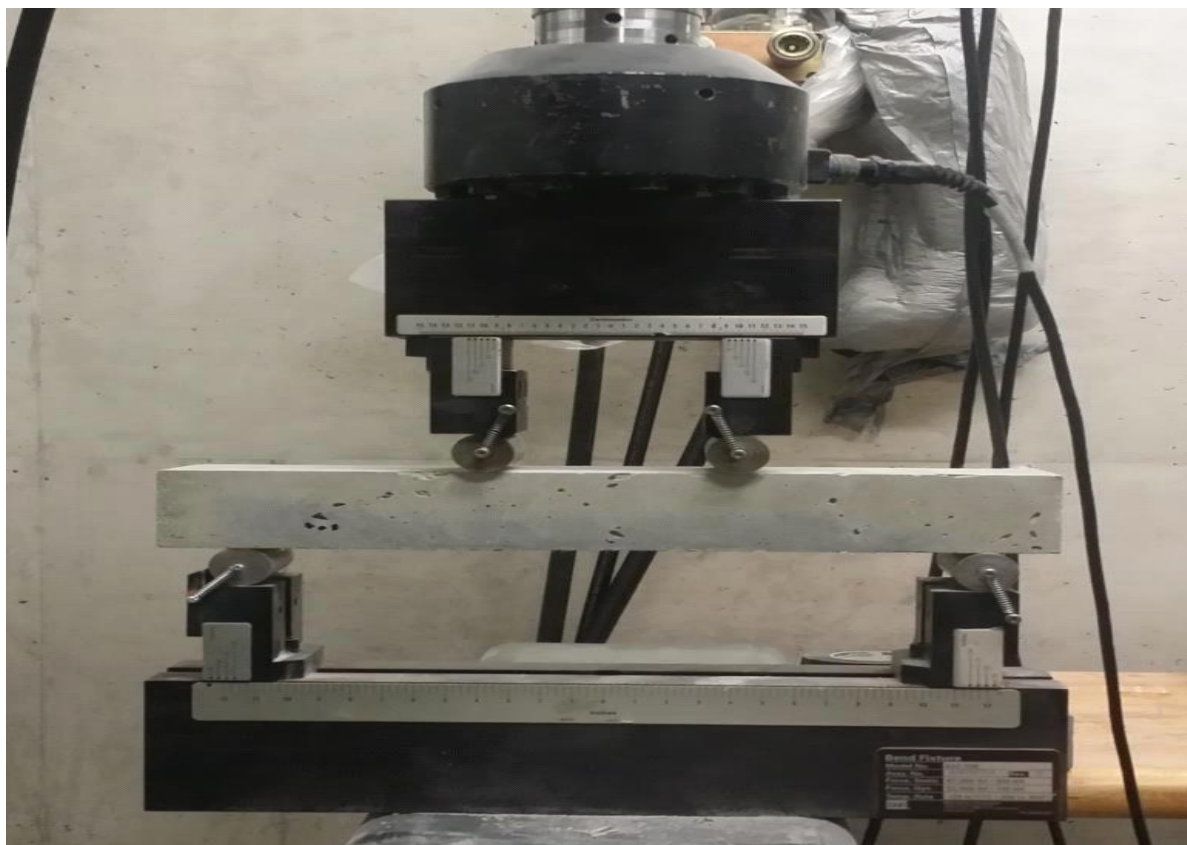


Рисунок А.12 – Схема проведения испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках



Рисунок А.13 – Образец с проделанным отверстием



Рисунок А.14 – Испытание на растяжение до появления трещин (слева) и образовавшаяся трещина (справа)



Рисунок А.15 – Схема проведения испытания для определения сорбционной способности



Рисунок А.16 – Образец, погруженный в воду в чаше эксикатора

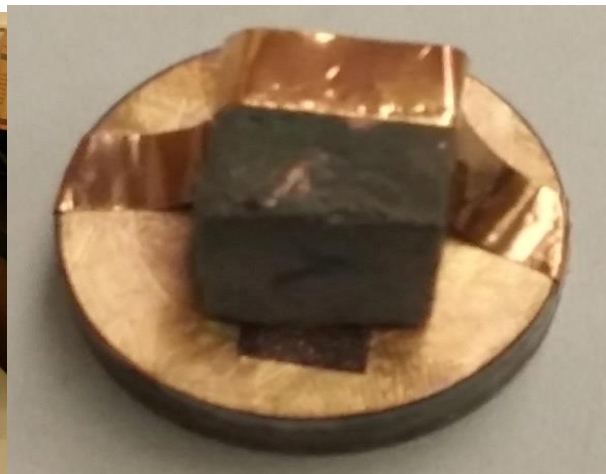


Рисунок А.17 – Система для нанесения покрытий «Denton vacuum Desk IV» (слева); образец, готовый к нанесению покрытия (справа)



Рисунок А.18 – Устройство «X'Pert PRO» (слева) и образцы, размещенные в устройстве



Рисунок А.19 – Заливка смеси для ЕСС в пресс-форму



Рисунок А.20 – Типичный разрушенный образец из ЕСС с добавлением бактерий с макротрещиной и множественными микротрещинами

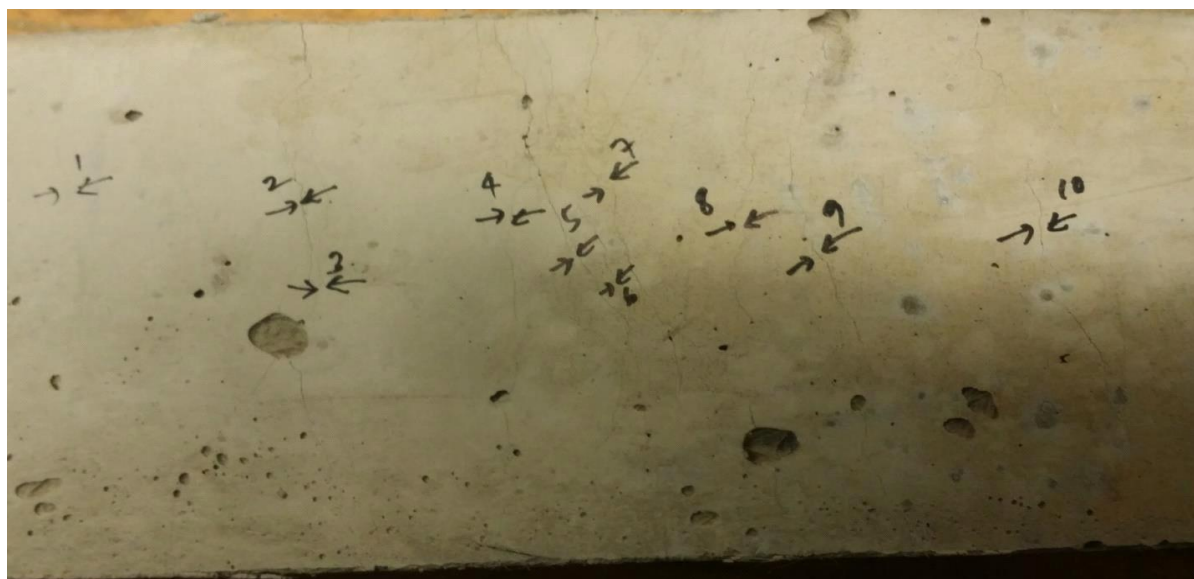


Рисунок А.21 – Типичный образец из ЕСС с добавлением бактерий, подвергавшийся предварительному нагружению, с множественными трещинами

Приложение Б

Таблица Б.1 – Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора с различной концентрацией лактата кальция в зависимости от их возраста

Концентрация лактата кальция, % от массы цемента	Прочность на сжатие образцов разного возраста, МПа			Снижение прочности на сжатие для образцов разного возраста, %		
	7 дней	14 дней	28 дней	7 дней	14 дней	28 дней
Контрольный образец (0 %)	37,5	47,6	56,5	–	–	–
1 %	32,1	40,2	51,2	14,4	15,5	9,4
2 %	30,2	42,3	52,8	19,4	11,0	6,5
3 %	29,1	40,2	50,2	22,4	15,5	11,0

Таблица Б.2 – Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора с различной концентрацией бактерий вида *S. pasteurii* и ее зависимость от возраста образцов

Возраст	Прочность на сжатие при различной концентрации клеток, МПа				Увеличение прочности на сжатие при различной концентрации клеток, %		
	0 кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл
<i>S. pasteurii</i> + цеолит							
7 дней	29,8	32,2	33,2	32,7	8,1	11,4	9,7
14 дней	40,3	44,8	46,5	44,9	11,2	15,4	11,4
28 дней	48,9	54,8	56,9	55,0	12,1	16,4	12,5
<i>S. pasteurii</i> + пемза							
7 дней	30,1	33,0	33,9	33,3	9,6	12,6	10,6
14 дней	41,1	45,6	47,4	45,8	10,9	15,3	11,4
28 дней	51,7	57,9	60,6	58,8	12,0	17,2	13,7

Таблица Б.3 – Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора с различной концентрацией бактерий вида *B. subtilis* и ее зависимость от возраста образцов

Возраст	Прочность на сжатие при различной концентрации клеток, МПа				Увеличение прочности на сжатие при различной концентрации клеток, %		
	0 кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл
<i>B. subtilis</i> + цеолит							
7 дней	29,8	32,8	34	33,0	10,1	14,1	10,7
14 дней	40,3	44,6	46,4	45,1	10,7	15,1	11,9
28 дней	48,9	55,1	57,8	55,9	12,7	18,2	14,3
<i>B. subtilis</i> + пемза							
7 дней	30,1	33,2	34,4	33,5	10,3	14,3	11,3
14 дней	41,1	45,7	47,6	46,3	11,2	15,8	12,7
28 дней	51,7	58,9	62,1	59,6	13,9	20,1	15,3

Таблица Б.4 – Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора с различной концентрацией бактерий вида *S. ureae* и ее зависимость от возраста образцов

Возраст	Прочность на сжатие при различной концентрации клеток, МПа				Увеличение прочности на сжатие при различной концентрации клеток, %		
	0 кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл	10 ⁴ кл./мл	10 ⁶ кл./мл	10 ⁸ кл./мл
<i>S. ureae</i> + цеолит							
7 дней	29,8	31,7	32,8	32,1	6,4	10,1	7,7
14 дней	40,3	43,4	44,7	43,8	7,7	10,9	8,7
28 дней	48,9	53,1	55,5	53,8	8,6	13,5	10,0
<i>S. ureae</i> + пемза							
7 дней	30,1	32,1	33,1	32,6	6,6	10,0	8,3
14 дней	41,1	44,4	45,9	45,0	8,0	11,7	9,5
28 дней	51,7	56,8	59,3	57,1	9,9	14,7	10,4

Таблица Б.5 –Первичная сорбционная способность растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора и ее зависимость от их возраста

Образец	Первичная сорбционная способность в разные периоды восстановления, мм/с ^{-1/2}				Снижение первичной сорбционной способности в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 Дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	0,00705	0,0047	0,00431	0,00401	33,33	38,87	43,12
Питат. в-ва + цеолит	0,00702	0,00427	0,00389	0,00368	39,17	44,59	47,58
Питат. в-ва + пемза	0,00703	0,00421	0,00381	0,00352	40,11	45,80	49,93
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,00679	0,00220	0,00098	0,00065	67,60	85,57	90,43
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,00672	0,00200	0,00093	0,00055	70,24	86,16	91,82
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,00689	0,00206	0,00101	0,00070	70,10	85,34	89,84
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,00677	0,00202	0,00101	0,00062	70,16	85,08	90,84
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,00695	0,00254	0,00175	0,00147	63,45	74,82	78,85
<i>S. ureae</i> + пемза	0,00668	0,00254	0,00162	0,00132	61,98	75,75	80,24

Таблица Б.6 – Вторичная сорбционная способность растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора и ее зависимость от их возраста

Образец	Вторичная сорбционная способность в разные периоды восстановления, мм/с ^{-1/2}				Снижение вторичной сорбционной способности в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	0,00394	0,00347	0,00321	0,00301	11,93	18,53	23,60
Питат. в-ва + цеолит	0,00355	0,00280	0,00215	0,00195	21,13	39,44	45,07
Питат. в-ва + пемза	0,00351	0,00250	0,00206	0,00196	28,77	41,31	44,16
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,00335	0,00195	0,00097	0,00051	41,79	71,04	84,78
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,00333	0,00193	0,00094	0,00051	42,04	71,77	84,68
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,00332	0,00196	0,00101	0,00060	40,96	69,58	81,93
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,00335	0,00194	0,00100	0,00053	42,09	70,15	84,18
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,00335	0,00206	0,00109	0,00076	38,51	67,46	77,31
<i>S. ureae</i> + пемза	0,00338	0,00205	0,00107	0,00075	39,35	68,34	77,81

Таблица Б.7 – Первичная сорбционная способность образцов с отверстиями из обычного цементного раствора и ее изменение с их возрастом

Образец	Первичная сорбционная способность в разные периоды восстановления, мм/с ^{-1/2}				Снижение первичной сорбционной способности в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	0,02480	0,02337	0,02332	0,02332	5,77	5,97	5,97
Питат. в-ва + цеолит	0,02335	0,02128	0,02010	0,02005	8,87	13,92	14,13
Питат. в-ва + пемза	0,02366	0,02028	0,01950	0,01947	14,29	17,58	17,71
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,02087	0,00910	0,00802	0,00718	56,40	61,57	65,60
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,02032	0,00881	0,00764	0,00695	56,64	62,40	65,80
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,02041	0,00890	0,00816	0,00799	56,39	60,02	60,85
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,01988	0,00857	0,00773	0,00750	56,89	61,12	62,27
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,02080	0,01051	0,00909	0,00858	49,47	56,30	58,75
<i>S. ureae</i> + пемза	0,02026	0,01034	0,00899	0,00841	48,96	55,63	58,49

Таблица Б.8 – Вторичная сорбционная способность образцов с отверстиями из обычного цементного раствора и ее изменение с их возрастом

Образец	Вторичная сорбционная способность в разные периоды восстановления, мм/с ^{-1/2}				Снижение вторичной сорбционной способности в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	0,00782	0,00719	0,00703	0,00697	8,06	10,10	10,87
Питат. в-ва + цеолит	0,00801	0,00628	0,00588	0,00586	21,60	26,59	26,84
Питат. в-ва + пемза	0,00789	0,00618	0,00615	0,00608	21,67	22,05	22,94
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	0,00789	0,00510	0,00363	0,00280	35,36	53,99	64,51
<i>S. pasteurii</i> + пемза	0,00793	0,00517	0,00355	0,00254	34,80	55,23	67,97
<i>B. subtilis</i> + цеолит	0,00791	0,00523	0,00361	0,00312	33,88	54,36	60,56
<i>B. subtilis</i> + пемза	0,00800	0,00506	0,00353	0,00294	36,75	55,88	63,25
<i>S. ureae</i> + цеолит	0,00789	0,00502	0,00377	0,00353	36,38	52,22	55,26
<i>S. ureae</i> + пемза	0,00794	0,00509	0,00371	0,00329	35,89	53,27	58,56

Таблица Б.9 – Значения РСР для образцов с отверстиями из обычного цементного раствора и их изменение с возрастом

Образец	Проникающая способность хлорид-ионов в разные периоды восстановления, Кл				Снижение проникающей способности хлорид-ионов в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	7 575	6 484	6 089	5 904	12,68	16,57	18,04
Питат. в-ва + цеолит	7 490	6 104	5 686	5 420	14,61	19,85	22,35
Питат. в-ва + пемза	7 454	6 053	5 592	5 317	15,14	20,73	22,93
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	7 189	4 946	3 930	3 174	31,20	45,33	55,85
<i>S. pasteurii</i> + пемза	7 015	4 798	3 739	2 990	31,60	46,70	57,38
<i>B. subtilis</i> + цеолит	7 201	4 944	3 960	3 255	31,34	45,01	54,80
<i>B. subtilis</i> + пемза	7 138	4 782	3 793	3 092	33,01	46,86	56,68
<i>S. ureae</i> + цеолит	7 213	5 049	4 069	3 378	30,00	43,59	53,17
<i>S. ureae</i> + пемза	7 145	4 944	3 972	3 292	30,80	44,41	53,93

Таблица Б.10 – Значения RCP для растрескавшихся образцов из фиброармированного цементного раствора и их изменение с возрастом

Образец	Проникающая способность хлорид-ионов в разные периоды восстановления, Кл				Снижение проникающей способности хлорид-ионов в разные периоды восстановления, %		
	7 дней	120 дней	180 дней	240 дней	120 дней	180 дней	240 дней
Контрольный	1 569	1 370	1 309	1 286	14,40	19,62	22,06
Питат. в-ва + цеолит	1 602	1 368	1 284	1 244	18,50	24,09	27,64
Питат. в-ва + пемза	1 592	1 351	1 262	1 227	18,80	24,98	28,67
<i>S. pasteurii</i> + цеолит	1 452	1 020	768	582	29,75	47,11	59,92
<i>S. pasteurii</i> + пемза	1 447	926	681	502	36,01	52,94	65,31
<i>B. subtilis</i> + цеолит	1 491	959	730	587	35,68	51,04	60,63
<i>B. subtilis</i> + пемза	1 451	921	716	568	36,53	50,65	60,85
<i>S. ureae</i> + цеолит	1 503	1 041	842	685	30,74	43,98	54,42
<i>S. ureae</i> + пемза	1 469	1 030	829	670	29,88	43,57	54,39

Таблица Б.11 – Значения прочности при изгибе на уровне предварительного нагружения и после восстановления

Тип смеси	Образец	Уровень предварительного нагружения, МПа	56-дневная прочность при изгибе после 28 дней восстановления, МПа	Восстановл./эталонный
М1 (контрольный образец)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	9,28	11,68	0,97
	Эталонный (неповрежденный)	–	12,00	–
М2 (незащищенные бактерии вида <i>S. pasteurii</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (неповрежденный)	6,90	9,44	0,98
	Эталонный (неповрежденный)	–	9,60	–
М3 (цеолит + <i>S. pasteurii</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (неповрежденный)	9,60	13,76	1,23
	Эталонный (неповрежденный)	–	11,20	–
М4 (цеолит + <i>B. subtilis</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	6,80	10,88	1,17
	Эталонный (неповрежденный)	–	9,30	–

Таблица Б.12 – Прогиб в средней точке пролета при предварительном нагружении и после восстановления

Тип смеси	Образец	Уровень предварительного нагружения, мм	Прогиб в средней точке пролета через 56 дней после 28 дней восстановления, мм	Восстановл./эталонный
М1 (контрольный образец)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	1,42	2,59	0,80
	Эталонный (неповрежденный)	–	3,21	–
М2 (незащищен. бактерии вида <i>S.pasteurii</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	1,60	3,28	1,02
	Эталонный (неповрежденный)	–	3,20	–
М3 (цеолит + <i>S. pasteurii</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	1,59	3,74	0,97
	Эталонный (неповрежденный)	–	3,85	–
М4 (цеолит+ <i>B. subtilis</i>)	Предварит.+повторно нагруженный (восстановленный)	1,44	3,85	1,14
	Эталонный (неповрежденный)	–	3,36	–

Приложение В

Таблица В.1 – Таблица ANOVA для средних значений RCP на основе полно-факторного плана

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	22	8 764 907	398 405	161,08	0,000
Linear	7	8 308 586	1 186 941	479,89	0,000
A	3	5 632 852	1 877 617	759,14	0,000
B	3	2 663 517	887 839	358,96	0,000
C	1	12 218	12 218	4,94	0,029
2-Way Interactions	15	456 321	30 421	12,30	0,000
A*B	9	454 435	50 493	20,41	0,000
A*C	3	381	127	0,05	0,985
B*C	3	1 506	502	0,20	0,894
Error	73	180 554	2 473		
Lack-of-Fit	9	2 728	303	0,11	0,999
Pure Error	64	177 826	2 779		
Total	95	8 945 461			
Model Summary					
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)		
0,375 704	99,79%	99,90%	99,64%		

Таблица В.2 – Статистические результаты дисперсионного анализа для проведения анализа методом регрессии

Расчетные коэффициенты для RCPT					
Term (Срок)	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	1 100,97	4,90	224,47	0,000	
A					
1	402,41	8,50	47,37	0,000	1,50
2	– 31,47	8,50	– 3,70	0,000	1,50
3	– 146,84	8,50	– 17,29	0,000	1,50
B					
1	276,91	8,50	32,60	0,000	1,50
2	– 17,34	8,50	– 2,04	0,045	1,50
3	– 117,22	8,50	– 13,80	0,000	1,50
C					
1	11,28	4,90	2,30	0,024	1,00
A*B					
1 1	– 183,3	14,7	– 12,46	0,000	2,25
1 2	– 0,0	14,7	– 0,00	0,998	2,25
1 3	84,8	14,7	5,77	0,000	2,25
2 1	8,1	14,7	0,55	0,584	2,25
2 2	3,3	14,7	0,23	0,821	2,25
2 3	– 12,3	14,7	– 0,83	0,406	2,25
3 1	61,0	14,7	4,14	0,000	2,25
3 2	– 1,3	14,7	– 0,09	0,931	2,25
3 3	– 22,4	14,7	– 1,52	0,132	2,25

Таблица В.3 – Таблица ANOVA для средней сорбционной способности, основанная на полном факторном плане

дисперсионный анализ					
Источник	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Модель	22	2 079 240	94 511	11 411,59	0,000
Линейный	7	1 895 615	270 802	32 697,63	0,000
A	3	873 797	291 266	35 168,45	0,000
B	3	957 683	319 228	38 544,71	0,000
C	1	64 136	64 136	7 743,69	0,000
2-Way Interactions	15	183 625	12 242	1 478,10	0,000
A*B	9	169 771	18 863	2 277,64	0,000
A*C	3	176	59	7,09	0,000
B*C	3	13 678	4 559	550,50	0,000
Ошибка	41	340	8		
Недостаточная посадка	9	340	38	*	*
чистая ошибка	32	0	0		
Полный	63	2 079 580			

Таблица В.4 – Таблица ANOVA для среднего значения UPV на основании полного факторного плана

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	22	2 079 240	94 511	11 411,59	0,000
Linear	7	1 895 615	270 802	32 697,63	0,000
A	3	873 797	291 266	35 168,45	0,000
B	3	957 683	319 228	38 544,71	0,000
C	1	64 136	64 136	7 743,69	0,000
2-Way Interactions	15	183 625	12 242	1 478,10	0,000
A*B	9	169 771	18 863	2 277,64	0,000
A*C	3	176	59	7,09	0,000
B*C	3	13 678	4 559	550,50	0,000
Error	41	340	8		
Lack-of-Fit	9	340	38	*	*
Pure Error	32	0	0		
Total	63	2 079 580			

Таблица В.5 – Таблица ANOVA для средней прочности на сжатие

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	22	2 079 240	94 511	11 411,59	0,000
Linear	7	1 895 615	270 802	32 697,63	0,000
A	3	873 797	291 266	35 168,45	0,000
B	3	957 683	319 228	38 544,71	0,000
C	1	64 136	64 136	7 743,69	0,000
2-Way Interactions	15	183 625	12 242	1 478,10	0,000
A*B	9	169 771	18 863	2 277,64	0,000
A*C	3	176	59	7,09	0,000
B*C	3	13 678	4 559	550,50	0,000
Error	41	340	8		
Lack-of-Fit	9	340	38	*	*
Pure Error	32	0	0		
Total	63	2 079 580			
Model Summary					
S	R-sq	R-sq(adj)		R-sq(pred)	
0,375704	99,79%	99,90%		99,64%	

Приложение Г

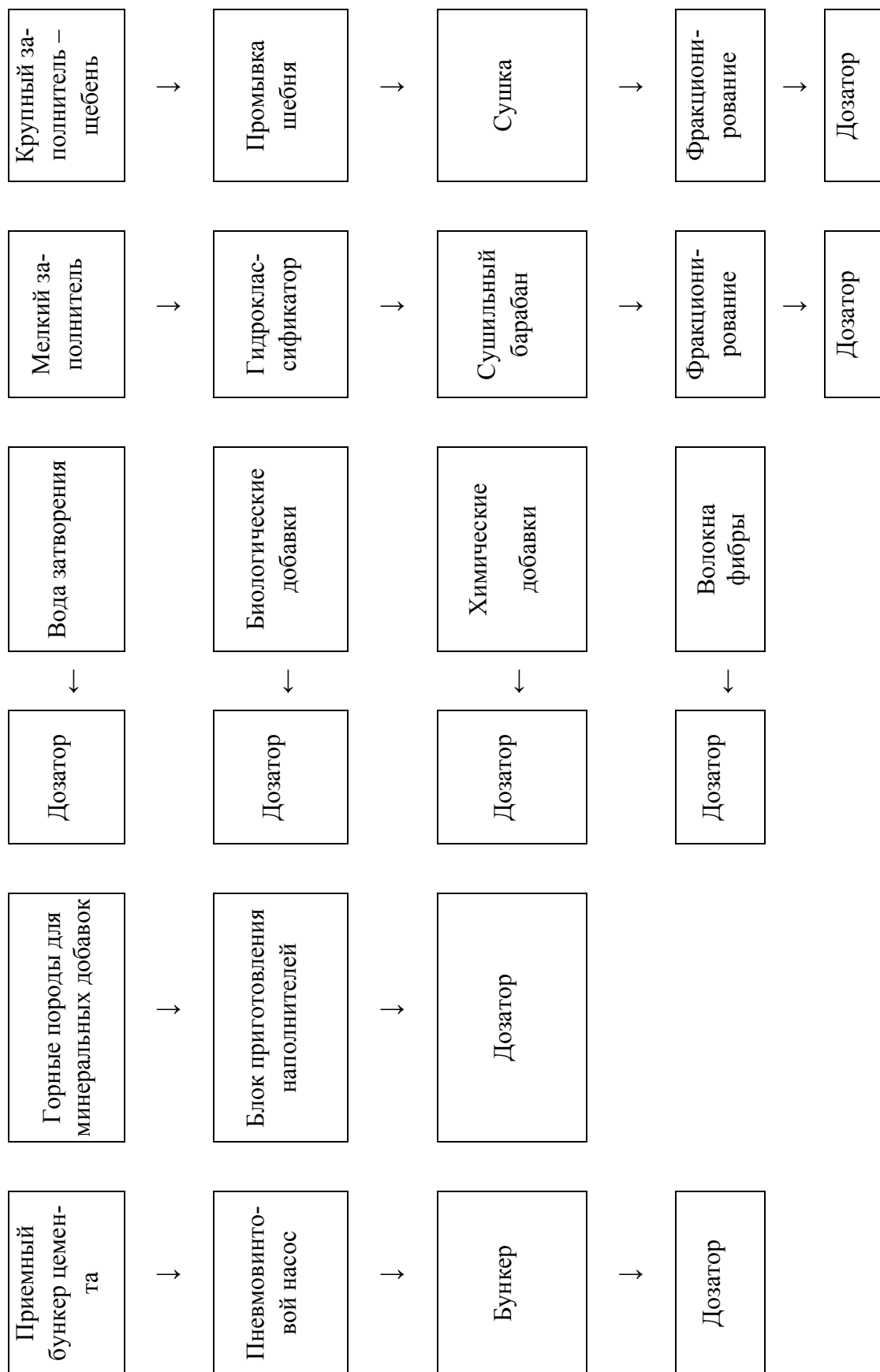


Рисунок Г.1 – Общая технологическая схема получения биоцементных композитных материалов

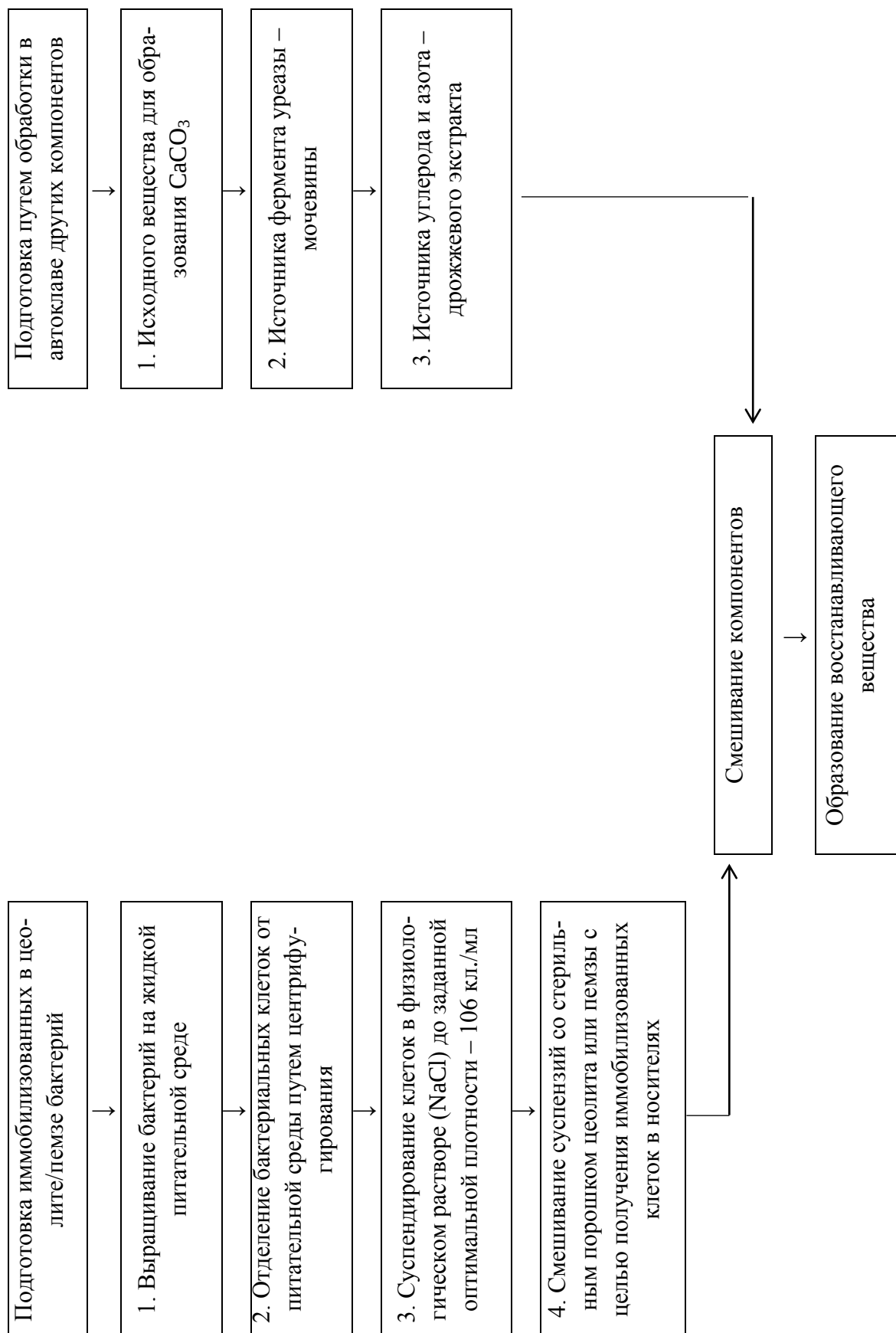


Рисунок Г.2 – Технологическая схема подготовки иммобилизованных в носителе бактерий и дополнительных компонентов (биологическая добавка)

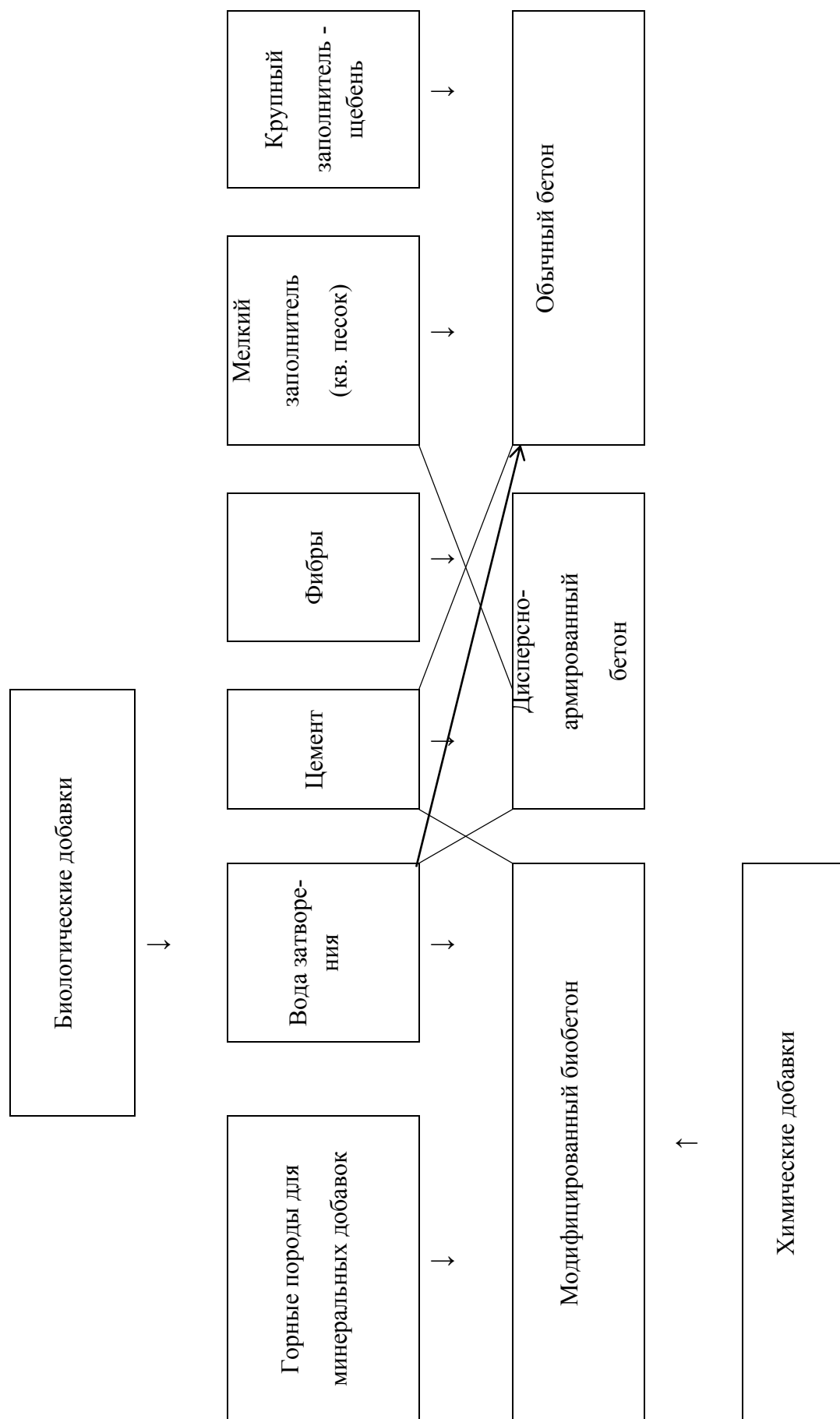


Рисунок Г.3 – Технологическая схема получения обычных, дисперсноармированных и модифицированных биобетонов

Таблица Г.1 – Расчетная калькуляция на производство 1 м³ сборного бетона класса В15

Наименование компонентов	Цена единицы измерения, долл.	Норма расхода	Сумма затрат, долл.
Портландцемент, т	40.61	0,490	19.90
Щебень, м ³	11.69	0,909	10.62
Песок, м ³	9.46	0,899	8.50
Добавка СП ЖК-08, кг	3.78	2,079	7.86
Вода, м ³	0.061	0,170	0.01
Итого			46.89

Таблица Г.2 – Расчетная калькуляция на производство 1 м³ сборного бетона класса В40

Наименование компонентов	Цена единицы измерения, долл.	Норма расхода	Сумма затрат, долл.
Портландцемент, т	51.69	0,480	24.81
Щебень, м ³	11.69	1,250	14.61
Песок, м ³	9.46	0,580	5.48
Добавка в л.	3.2	5,5	21.12
Вода, м ³	0.061	0,144	0,008
Итого			66.02

Таблица Г.3 – Расчетная калькуляция на производство 1 м³ сборного бетона с добавкой золы-уноса класса В15

Наименование компонентов	Цена единицы измерения, долл.	Норма расхода	Сумма затрат, долл.
Портландцемент, т	40.61	0,343	13.92
Щебень, м ³	11.69	0,915	10.69
Песок, м ³	9.46	0,872	8.24
Зола-унос ТЭС, т	3.07	0,147	0.45
Добавка СП ЖК-08, кг	3.78	2,079	7.85
Вода, м ³	0.061	0,165	0,010
Итого			41.16

Таблица Г.4 – Расчетная калькуляция оптимизированного на производство 1 м³ сборного бетона с добавкой золы-уноса класса В40

Наименование компонентов	Цена единицы измерения, долл.	Норма расхода	Сумма затрат, долл.
Портландцемент, т	51.69	0,432	22.33
Щебень, м ³	11.69	1,25	14.61
Песок, м ³	9.46	0,414	3.91
Зола-унос ТЭС, т	3.07	0,106	0.32
Добавка в л.	3.78	5,5	20.79
Вода, м ³	0.061	0,144	0.008
Итого			61.96

Таблица Г.5 – Суммарные затраты оптимизированного на производство 1 м³ сборного бетона класса В15

Статьи затрат	Суммарные затраты, долл.	
	Без добавки	С добавкой
Материалы	75.9	59.68
Топливо	10.76	10.76
Энергия на технологические	0.46	0.69
Заработная плата	3.49	5.23
Транспорт технологический	1.17	1.75
Цеховые расходы	5.55	8.32
Итого	97.33	86.43
Общезаводские расходы	8.24	8.24
Полная себестоимость	105,57	94,67

Таблица Г.6 – Суммарные затраты на производство 1 м³ сборного бетона класса В40

Статьи затрат	Суммарные затраты, долл.	
	Без добавки	С добавкой
Материалы	109.44	101.98
Топливо	12.16	12.16
Энергия на технологические	0.51	0.74
Заработная плата	4.43	5.08
Транспорт технологический	0.81	0.99
Цеховые расходы	6.03	6.44
Итого	133.38	127.39
Общезаводские расходы	7.68	7.68
Полная себестоимость	141,06	135,07

Таблица Г.7 – Исходные данные для расчета экономической эффективности бетона класса В15

Показатели	До внедрения	После внедрения
Годовой выпуск сборного бетона, м ³	23.07	23.07
Цена материалов на 1 м ³ сборного бетона,	75.92	59.68
Себестоимость единицы продукции, долл.	1,751.47	1,376.81

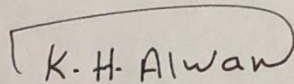
Таблица Г.8 – Исходные данные для расчета экономической эффективности бетона класса В40

Показатели	До внедрения	После внедрения
Годовой выпуск сборного бетона, м ³	498.46	498.46
Цена материалов 1 м ³ сборного бетона, долл.	109.44	101.98
Себестоимость единицы продукции, долл.	54,551.46	50,832.95

Act

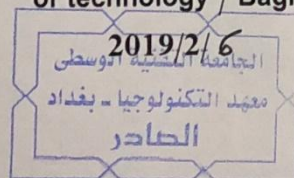
About introduction in educational process of results of dissertation work of Al Dulaimi Salman Dawood Salman "self-Healing bacterial bio cement concrete composites" This act certifies that the results of the thesis of Al-Dulaimi Salman Dawood Salman introduced into the educational process at the Institute of technology/ Baghdad. The results of the thesis Al-Dulaimi Salman Dawood Salman used in the preparation of bachelors, specialists and masters in the field of "Construction". In the study of certain sections of the disciplines "materials Science", "technologies of structural materials", "Building materials and research" the following specific results obtained in the thesis are considered:

1. Zeolite and pumice showed strong protective effect for all three selected bacteria species in the cement medium with high pH.
2. As for the urease activity of such ureazopolozhitelnyh bacterial species as Sporosarcina pasteurii and Sporosarcina ureae: both species exhibit very high urease activity. However, bacteria Sporosarcina pasteurii showed the highest activity.
3. All selected species of bacteria showed good self-healing efficiency in terms of sorption capacity and rapid penetration of chlorides; although the bacteria of the species Sporosarcina pasteurii, as well as the species Bacillus subtilis had higher recovery efficiency compared to the bacteria of the species Sporosarcina ureae. The results of chemical and morphological analysis showed that the formation of CaCO_3 and the depth of cementation were more intense in the case of bacteria Sporosarcina pasteurii compared with bacteria species Sporosarcina ureae.

K. H. Alwan

Prof. Dr. Kareem Hassan Alwan

The Dean of Institute
of technology / Baghdad



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»
доктор филологических наук, доцент
А.Ю. Маслова
« » 2019 г.



СПРАВКА

о внедрении результатов

диссертационной работы Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана на тему
«Самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные
микробиологической добавкой» в учебный процесс

Результаты диссертационной работы Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана на тему: «Самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные микробиологической добавкой» используется в учебном процессе на Архитектурно-строительном факультете Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва, при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению 08.03.01 «Строительство».

Результаты исследований по технологии получения самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой, включены в программу преподавания лекционных и практических занятий дисциплины «Строительные материалы» (направление «Строительство») в раздел: «Бетоны» и «Растворы».

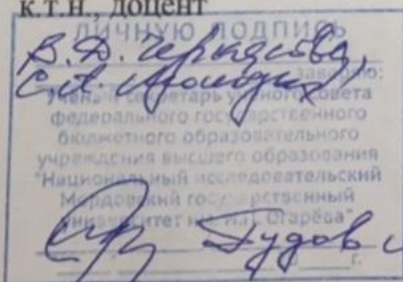
На основе результатов диссертационной работы Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана подготовлена лекция «Самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные микробиологической добавкой», которая включена в программу повышения квалификации проектировщиков и инженеров строительного производства.

Зав. кафедрой прикладной механики
д.т.н., профессор

В.Д. Черкасов

Заместитель зав. кафедрой
строительных материалов технологий
к.т.н., доцент

С.А. Молодых



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Министра
строительства, транспорта
и дорожного хозяйства
Республики Мордовия,
кандидат технических наук

С.П. Пронькин

2019 г.

Обсуждение

по диссертационной работе Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана на тему: «Самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные микробиологической добавкой» технического совета инженерно-технических работников Министерства строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия.

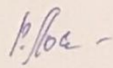
Присутствовали: Первый заместитель Министра строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия Пронькин С.П., начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И., начальник отдела архитектуры и градостроительства Фильченков В.С., главный специалист отдела контроля за соблюдением органами местного самоуправления законодательства о градостроительной деятельности Федаев П.Н., соискатель кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана.

Слушали: Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана, изложившего основные положения диссертационной работы, посвященной разработке бетонов, модифицированных микробиологической добавкой, и самовосстанавливающихся цементных композитов и изделий на их основе.

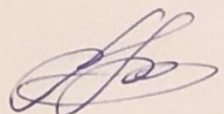
Выступили: Первый заместитель Министра строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия Пронькин С.П. и начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И. Специалистами Министерства строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия признана перспективность и эффективность применения разработанных самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой. Применение разработанных составов бетонов в зданиях и сооружениях увеличит эксплуатационный срок службы зданий, позволит сэкономить средства на все виды ремонта.

Постановили: признать перспективными разработанные в диссертации Аль Дулайми Салмана Давуд Салмана самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные микробиологической добавкой, при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия силовых нагрузок, химических и биологических агрессивных сред.

Начальник отдела по развитию строительного
комплекса и внедрению новых технологий
Министерства строительства, транспорта и
дорожного хозяйства Республики Мордовия

 Р.И. Лосева

Начальник отдела архитектуры и
градостроительства Министерства
строительства, транспорта и дорожного
хозяйства Республики Мордовия

 В.С. Фильченков