

В.Н. ЯРМАКОВСКИЙ¹, Д.З. КАДИЕВ¹¹ ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук» (НИИСФ РААСН), г. Москва, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Аннотация. Выполнены обобщение и анализ научных гипотез и теорий отечественных и зарубежных исследователей в области механизма морозного воздействия на бетон. Представлена критическая авторская оценка их с позиций основ физико-химии силикатов и физики твердого тела. Сформулированы исходные предпосылки морозостойкости тяжелых бетонов и равнопрочных конструкционных легких бетонов в связи с их структурой, в т.ч. при использовании целенаправленных экспериментальных исследований авторов настоящей статьи по связи морозостойкости этих бетонов с их поровой структурой.

При этом использованы термодинамические модели замерзания-оттаивания воды в т.ч. адсорбционных ее слоев в капиллярах пористых структур цементных материалов. Рассмотрены данные исследований критической степени водонасыщения бетона и дана обоснованная оценка ее как интегральной характеристики, определяющей возможность образования микро-, затем макродефектов в структуре бетона в процессе его циклического замораживания и оттаивания.

На базе результатов аналитических и экспериментальных исследований, при использовании основных положений физики твердого тела, а также физико-химии силикатов разработаны физико-химические основы стойкости конструкционных легких бетонов в сравнении с равнопрочными тяжелыми бетонами к воздействию низких (до минус 70 °С) отрицательных температур.

Результаты выполненной работы рассматриваются авторами как современная научная база для разработки основных положений технологии изготовления конструкционных легких и тяжелых бетонов с высокими показателями долговечности (морозостойкости и водонепроницаемости), предназначенных для железобетонных конструкций инженерных сооружений, эксплуатируемых в суровых климатических условиях, в т.ч. в условиях арктического побережья.

Ключевые слова: бетоны, цементный камень, отрицательные температуры, поры-капилляры, поры геля, морозостойкость, водонепроницаемость.

V.N. YARMAKOVSKY¹, D.Z. KADIEV¹¹ Research Institute of Building Physics of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia

PHYSICAL BASIS OF CONCRETE DURABILITY AT LOW SUBZERO TEMPERATURES

Abstract. Generalization and analysis of scientific hypotheses and theories of domestic and foreign researchers in the field of the frost action mechanism on concrete has been performed. A critical author's assessment of them from the point of view of the basics of physical chemistry of silicates and solid state physics is presented. The initial prerequisites for the frost resistance of heavy concrete and equal-strength structural light concrete in connection with their structure are formulated, including of this article author's targeted experimental studies on the relationship of the frost resistance of these concretes with their pore structure.

Thermodynamic models of freezing-thawing of water, including its adsorption layers in capillaries of cement materials porous structures are used. The data of studies of the critical degree of water saturation of concrete are considered and a reasonable assessment of it is given as an integral characteristic that determines the possibility of formation of micro- and then macro-defects in the concrete structure during its cyclic freezing and thawing.

Based on the results of analytical and experimental studies, using the basic principles of physics of the solid state, as well as the physical and physical-chemistry of silicates, has been developed the physical-chemical basis for the resistance of structural lightweight concrete in comparison with equally strong normal weight concrete to the effects of low (up to minus 70 °C) subzero temperatures.

The results of this work are considered by the authors as a modern scientific basis for the development of the main provisions of the technology for manufacturing structural lightweight and normal weight concretes with high durability (frost resistance and water resistance), intended for reinforced concrete structures of engineering constructions, operated in severe climatic conditions, including in the conditions of the Arctic coast.

Keywords: concrete, hardened cement paste, subzero temperatures, capillary pores, gel pores, frost resistance, water resistance

Введение

До настоящего времени остается остроактуальной проблема освоения Северо-восточных регионов страны, Крайнего Севера и побережья Арктического шельфа России. Затруднения с решением этой проблемы обусловлено трудностями с возведением железобетонных конструкций, прежде всего инженерных сооружений еще на стадии их проектирования. Последнее обусловлено практическим отсутствием в действующих нормативных документах, в частности, в СП 63.13330.2018 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения» в разделе 6 «Бетоны», в таблицах нормативных и расчетных характеристик бетонов соответствующих корректирующих данных, учитывающих воздействие на эти характеристики бетонов низких (до минус 70 °C) отрицательных температур.

Для железобетонных конструкций, работающих в условиях попеременного замораживания и оттаивания, предлагаются только коэффициенты условий работы. Так в п. 6.1.12 «влияние попеременного замораживания и оттаивания, а также отрицательных температур учитывают коэффициентом условий работы бетона $\gamma_{b5} \leq 1$. Для надземных конструкций, подвергаемых атмосферным воздействиям окружающей среды при расчетной температуре наружного воздуха в холодный период минус 40°C и выше, принимают коэффициент $\gamma_{b5} = 1,0$. В остальных случаях значения коэффициента принимают в зависимости от назначения конструкции и условий окружающей среды согласно специальным указаниям».

Нетрудно понять, что такие рекомендации рассматриваемого СП, грубо говоря, огульны: если уж принимать рекомендации по коэффициентам условий работы, то необходимо их предлагать дифференцированно: в зависимости от конкретных условий эксплуатации железобетонных конструкций в сооружениях (в частности, от температуры наиболее холодной пятидневки, характеристик конкретных температурно-влажностных условий эксплуатации конструкций), а также в зависимости от вида бетона, от класса его по прочности на сжатие, от вида и уровня напряженно-деформированного состояния бетона конструкций. Наиболее грамотным вариантом учета конкретного температурно-влажностного воздействия на конструкцию, конечно, являются Рекомендации по расчетам железобетонных конструкций с использованием данных по нормативным и расчетным характеристикам бетонов различных видов и классов по прочности, скорректированным с учетом температурно-влажностного воздействия на эти бетоны, особенно при воздействии низких (до минус 70 °C) отрицательных температур. К сожалению, на настоящий момент времени отсутствуют соответствующие Своды правил или Руководства по расчету по предельным состояниям и проектированию железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия низких отрицательных температур при различных температурно-влажностных режимах.

В то же время известен ряд работ отечественных и зарубежных ученых по исследованиям конструкционных бетонов различных видов и составов в условиях воздействия низких отрицательных температур, в которых приведены результаты изучения влияния различных структурно-технологических факторов на прочностные и деформативные

характеристики бетона. К сожалению, в этих исследованиях отсутствует требуемая систематизация результатов, необходимая для разработки научной базы, которая требуется для создания основ технологии бетонов различных видов и составов, стойких к воздействию нагрузок в условиях низких (до минус 70 °С) отрицательных температур.

Представляется, что необходимым условием для создания требуемой результирующей научной базы данных по разработке наиболее совершенных таких технологий с обязательным учетом влияния различных структурно-технологических факторов, обеспечивающих достаточно высокую стойкость бетонов к воздействию циклического попеременного замораживания при низких отрицательных температурах, является разработка оптимальных структур и составов таких бетонов, при использовании в обязательном порядке физических (и даже физико-химических) основ долговечности бетонов в различных условиях воздействия низких отрицательных температур.

Учитывая вышеизложенное, **целью настоящей работы** является создание физико-химических основ стойкости конструкционных бетонов различных видов и классов по прочности на осевое сжатие к воздействию низких (до минус 70 °С) отрицательных температур.

Для достижения этой цели в исследовательской работе, которой посвящена данная статья, необходимо **выполнение следующих задач**:

1. Выполнить обобщение и критический анализ научных гипотез и теорий отечественных и зарубежных исследователей в области механизма морозного воздействия на бетон.

2. Сформулировать исходные предпосылки морозостойкости тяжелых бетонов и равнопрочных конструкционных легких бетонов в связи с их структурой на базе использования результатов целенаправленных тонких экспериментальных исследований по связи морозостойкости этих бетонов с их поровой структурой. При этом целесообразно использовать известные термодинамические модели замерзания-оттаивания воды в пористых структурах цементных материалов (в т.ч. адсорбционных ее слоев в порах-капиллярах цементного камня) в процессе экспериментальной идентификации механизмов повреждения скелета бетона при фазовом переходе порового водного раствора в лед.

3. Сформулировать достаточно обоснованную с позиции особенностей физических процессов при фазовом переходе воды в лед оценку критической степени водонасыщения бетона как интегральной характеристики, определяющей возможность образования микро-, затем макродефектов в структуре бетона в процессе его циклического замораживания и оттаивания.

4. Разработать физико-химические основы стойкости конструкционных легких бетонов в сравнении с равнопрочным тяжелыми бетонами к воздействию низких (до минус 70 °С) отрицательных температур, используя результаты соответствующих проблеме решения поставленного вопроса аналитических и тонких экспериментальных исследований (см. пп. 2, 3) в связи с основными положениями физики твердого тела, а также физико-химии силикатов.

5. Рассмотреть результаты работы по пп. 1-4 на предмет возможности создания современной научной базы для разработки основных положений технологии изготовления конструкционных легких и тяжелых бетонов с высокими показателями долговечности (морозостойкости и водонепроницаемости), предназначенных для железобетонных конструкций инженерных сооружений, эксплуатируемых в суровых климатических условиях, в т.ч. в условиях Арктического побережья.

1 О механизме воздействия низких (до -70 °С) отрицательных температур на конструкционный легкий и тяжелый бетоны. Результаты исследований в связи с современными представлениями

1.1 Исходные предпосылки морозостойкости конструкционного легкого бетона и тяжелого бетонов в связи с их структурой

Базовая основа исходных предпосылок:

А. Цементный камень (матрица бетона) состоит из:

- затвердевшего геля с высокоосновными и низкоосновными гидросиликатами кальция, гидроалюминатами и гидроалюмоферритами кальция;
- порового пространства, включающего поры-капилляры различных диаметров и существенно более мелкие поры геля.

Б. Затвердевший цементный гель С-S-H (объединяющий продукты гидратации C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) представляет собой материал с различной внутренней пористостью. Диаметр гелевых пор и распределение их по объему в цементном камне (дифференциальная пористость) колеблются от 0,1 мк до 2,5 мк в зависимости от вида бетона, его водоцементного отношения (В/Ц), наличия пластифицирующих или гидрофобизирующих добавок – модификаторов структуры бетона. Капиллярные поры значительно крупнее: диаметр – от 10 мк до 50 мк в высокогидратированном цементном камне с низким В/Ц, а при высоком В/Ц – от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ мм.

В. Целенаправленные экспериментальные исследования по определению температуры, при которой замерзает вода в порах-капиллярах цементного камня в зависимости от их диаметра, по существу, впервые выполнены А.Н. Савицким и В.Н. Ярмаковским с использованием кварцевых капилляров с различным диаметром [1]. Выполненный авторами поиск показал отсутствие такого типа исследований, выполненных позже и отечественными и зарубежными специалистами.

В рассматриваемой работе [1] на моделях кварцевых капилляров радиусами от 0,07 до 72 мк изучались процессы фазовых переходов воды в лед в матрице бетона (рисунок 1). При этом оказалось, что чем меньше радиус поры-капилляра, тем ниже температура замерзания воды в нем. Так, температура замерзания столбика воды в капиллярах радиусом 72, 29, 11 и 1 мк составила соответственно -13,4 °С; -17,8 °С; -30 °С и -36 °С. В капиллярах радиусом 0,07 мк температура замерзания оказалась ниже -65 °С (кривая 5). При соответствующей экстраполяции данных кривой 5 можно прогнозировать, что температура полного фазового перехода воды в лед в капиллярах с таким радиусом должна составлять от -70 °С до -80 °С.

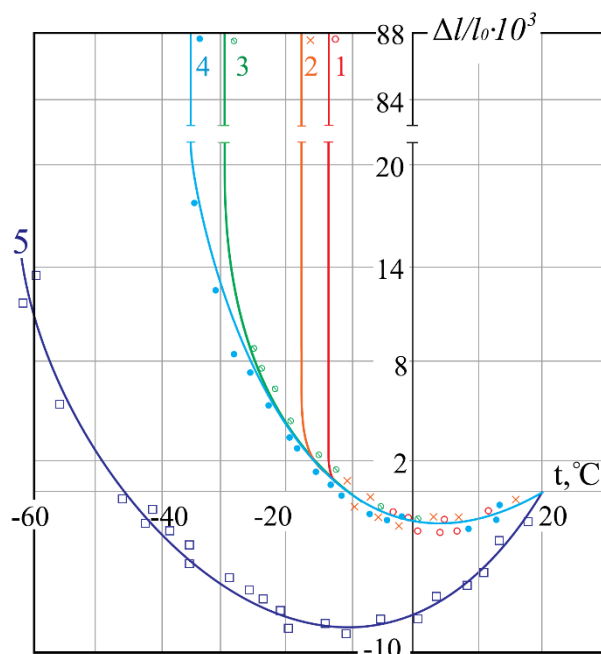


Рисунок 1 – Зависимость относительного изменения высоты столбика воды ($\Delta l/l_0 \cdot 10^3$) в кварцевых капиллярах от температуры ее замерзания, отнесённая к +20° С

1 – капилляры радиусами 72 мк; 2 – 29 мк; 3 – 11 мк; 4 – 1 мк; 5 – 0,07 мк; l_0 – начальная высота столбика воды в кварцевом капилляре; Δl – приращение высоты столбика воды в процессе ее замерзания

Такая низкая температура полного фазового перехода воды в лед в порах-капиллярах цементного камня может быть обусловлена принципиально новой формой адсорбционных

слоев воды в последних, т.е. по существу *аномальной формой воды* – с более высокой плотностью около 1,3-1,4 г/см³ и соответственно температурой замерзания ниже -70 °С.

В целях проверки правомерности этой гипотезы авторами [1] был выполнен следующий эксперимент: была откачана под вакуумом 10⁻⁹ мм рт. ст. вода только адсорбированных слоев из кварцевых капилляров различного диаметра. Предварительно была удалена в условиях атмосферного давления объемная – гидростатическая вода, на которой были отформованы образцы-балочки цементного камня небольших размеров (3*3*9 см) при В/Ц=0,4. Одновременно были изготовлены образцы цементного камня тех же размеров при использовании откачанной воды адсорбированных слоев из капилляров различного диаметра. Затем образцы и той и другой серии были подвергнуты последовательно 10-ти, 20-ти и 30-ти циклам попеременного замораживания (до -65 °С) и оттаивания в емкости с водопроводной водой. Результаты испытаний этих балочек на растяжение при изгибе ($R_{p,и}$) показали следующее:

- снижение величины $R_{p,и}$ образцов цементного камня, изготовленных на откачанной из кварцевых капилляров воде адсорбированных слоев по мере увеличения циклов замораживания и оттаивания было существенно меньше, чем снижение величины $R_{p,и}$ аналогичных образцов, изготовленных с использованием объемной гидростатической воды; при этом снижение величины $R_{p,и}$ было тем меньше, чем меньше был размер пор-капилляров.

Весьма возможно, что понижение температуры замерзания воды с уменьшением диаметров пор-капилляров обусловлено возникновением поверхностного натяжения воды в них на более высоком энергетическом уровне, чем для свободной воды.

Действительно, при замерзании поровой воды, кривизна поверхности раздела «твердое тело-жидкость», кроме влияния смачиваемости водой стенок пор-капилляров с образованием т.н. мениска, должна тесно зависеть от диаметра пор. Можно полагать, что последнее обусловлено соответствующим влиянием относительного объема адсорбционно связанных слоев воды: чем меньше диаметр пор-капилляров, тем больше относительный объем таких слоев воды, которая в соответствии с вышеизложенной гипотезой авторов статьи замерзает в связи с аномальной структурой при существенно более низких температурах (до минус 70 °С и ниже) в сравнении с объемной (гидростатической) водой.

Результаты вышеуказанных исследований авторов настоящей статьи и высказанную ими гипотезу о влиянии сил поверхностного натяжения воды в порах-капиллярах подтверждаются позже в монографии С.Н. Леоновича (см. раздел 1.7.2.4. «Понижение точки замерзания за счет поверхностных сил») [2]. Так, между величиной понижения температуры замерзания воды и радиусом пор-капилляров установлена следующая зависимость:

$$\ln(T / T_n) = - 2 \cdot \Delta\Phi \cdot V_m / h_0 \cdot R_h$$

где T – температура замерзания основной части воды; T_n – температура замерзания воды в поре радиусом R_h ; $\Delta\Phi$ – изменение поверхностной энергии; V_m – молярный объем льда; h_0 – молярная энтальпия плавления льда; R_h – гидравлический радиус поры.

Эта гипотеза также подтверждается в статье J. Kaufman [3]. В разделе 3.2.2. статьи «Pore size freezing/melting point relations» утверждается, что снижение температуры замерзания воды в порах при уменьшении их размеров обусловлено воздействием сил поверхностного натяжения на более высоком энергетическом уровне, чем у свободной объемной воды: кривизна поверхности раздела «твердое тело-жидкость» тесно связана с диаметром пор. Далее в работе J. Kaufman [3] приводятся представляющие значительный научный интерес с позиций физико-химических основ стойкости бетонов к воздействию низких отрицательных температур термодинамические модели замораживания/оттаивания воды в пористых структурах цементных материалов в процессе экспериментальной идентификации механизмов повреждения их при фазовом переходе порового водного раствора в лед.

Так, в своей базовой термодинамической модели, основанной на концепциях советских физиков Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [4], а также немецкого ученого М. Setzer[5], утверждается, что между внутренней поверхностью твердой цементной матрицы и поровым льдом существует незамерзший адсорбированный слой воды некоторой толщины молекулы (15Å). Очевидно, это может относиться и к нескольким слоям воды, адсорбированной на стенках пор-капилляров. Авторы, как и в других зарубежных статьях на подобную тему, в частности в статье швейцарского ученого – материаловеда G. Fagerlund [6] называют такую модификацию воды «supercooled» (переохлажденная), в которой могут иметь место мелкие кристаллы льда.

Что касается упомянутых выше результатов исследований А.Н. Савицкого и В.Н. Ярмаковского, относящихся к так называемой аномальной воде, процесс образования воды такой новой формы был установлен впервые в исследованиях Н.Н. Федякина [7], выполненных в Технологическом Институте (г. Кострома), а затем Б.В. Дерягина [8], выполненных в Институте физической химии РАН.

Полученная в исследованиях А.Н. Савицкого и В.Н. Ярмаковского [1] аномальная вода, адсорбированная в кварцевых капиллярах, характеризовалась: плотностью 1,3-1,4 г/см³, определенной при вытяжке из капилляров под вакуумом 10⁻⁹ мм. рт. ст. и температурой замерзания от -67 °С до -72 °С. В связи с этим можно полагать следующее: чем меньше диаметр пор-капилляров, тем больше относительный объем адсорбционно связанной воды (или адсорбционных ее слоев) в общем объеме воды, заполняющей капилляр; отсюда следует, что чем меньше диаметр пор-капилляров, тем ниже температура замерзания полного объема воды в них.

Очевидно, что процесс образования льда в порах бетона еще более сложен, поскольку на него влияют, кроме структуры материала, характер миграции воды и химико-минералогический состав скелета материала. В целом можно полагать, что в соответствии с вышеприведенными данными, при понижении величины отрицательной температуры бетона первоначально должна замерзать вода в порах-капиллярах цементного камня, сначала в более крупных, затем в мелких. При температурах ниже -70 – -80 °С (в зависимости от композиционного состава бетона, в т.ч. наличия химических добавок – модификаторов структуры, дифференциальной пористости матрицы бетона) принципиально вся вода в порах-капиллярах, как и в порах затвердевшего цементного геля с существенно меньшим диаметром должна замерзнуть.

Таким образом, вышеизложенные результаты аналитических и экспериментальных исследований по замерзанию воды в порах-капиллярах цементного камня в зависимости от их диаметра, подтверждаются соответственно целенаправленными работами С.Н. Леоновича [2], а также зарубежных ученых [3, 9-15].

2 Анализ современных теорий и гипотез механизма воздействия мороза на бетон

В настоящее время по данному вопросу предложен ряд следующих гипотез:

2.1 О действии гидравлического давления при фазовом переходе воды в лед

Гипотезу впервые выдвинули исследователи Ассоциации портландцемента США Т.С. Powers и R.A. Helmuth [9]. Согласно этой гипотезе повреждение стенок пор-капилляров от известного эффекта увеличения объема воды при фазовом переходе ее в лед в цементном камне вызвано нарастанием гидравлического давления на их стенки от сопротивления потоку незамерзшей воды в этих капиллярах, а можно полагать, что конкретно – от действия тангенциальной составляющей гидравлического давления.

Здесь возможно применить закон Дарси для иллюстрации факторов, влияющих на гидравлическое давление, создаваемое таким потоком воды:

$$\Delta h = \frac{\eta}{k} \cdot Q \cdot \frac{l}{A},$$

где Δh – градиент давления, η – вязкость жидкости, k – проницаемость стенок пор-капилляров, Q – скорость потока воды, l – длина пути потока, A – его площадь. Создаваемое давление увеличивается по мере увеличения вязкости водного раствора солей, ее расхода или длины пути потока в капилляре, а также по мере уменьшения проницаемости стенок пор. Вязкость воды с растворенными в ней ионами может изменяться. Скорость потока воды связана со скоростью ее замерзания. Проницаемость стенок пор-капилляров и площадь поперечного сечения потока воды зависят от конкретных макро- и микроструктуры цементного камня.

В целом приемлемая гипотеза Т.С. Powers и R.A. Helmuth в своей последней интерпретации тем не менее имеет некоторые недостатки:

- 1) недостаточно ясно изложена природа гидравлического давления, развиваемого в порах-капиллярах цементного камня, взаимосвязь между давлением этого вида и гидростатическим давлением;
- 2) гипотеза не рассматривает в количественном выражении соотношения между проницаемостью и прочностью условной оболочки – стенки поры-капилляра и величиной сил гидравлического давления. Кроме того, не учитываются направления равнодействующих этих сил в смежных порах-капиллярах, от соотношения которых зависит вид и степень напряженного состояния скелета материала; не учитывается превалирующая роль тангенциальной составляющей гидравлического давления на стенки пор-капилляров;
- 3) недостаточно ясна суть, физическая природа влияния предлагаемого авторами нового критерия морозостойкости бетона – «критической толщины оболочки цементного камня».

2.2 Об общем кристаллизационном давлении льда

Предложена А.Р. Коллинзом [10], использовавшим представления С. Табера [11] о причинах морозного пучения грунтов. По мнению Р. Коллинза, разрушение бетона морозом происходит вследствие *сегрегации льда* внутри его слоев, что вызывает давление растущих кристаллов льда в полостях и пустотах бетона на его затвердевшую растворную матрицу.

По поводу этой гипотезы различными исследователями был сделан ряд критических замечаний. В частности, что сегрегация льда может иметь место при замерзании воды только «в открытой системе», при небольшой скорости охлаждения и при незначительном сопротивлении материала росту кристаллов льда. Затвердевший бетон в отличие от грунта не обладает такими свойствами. Очевидно, его структуру следует рассматривать как «закрытую систему», прочность же его несравнимо больше, чем прочность грунта.

Помимо периодического действия избыточного гидравлического давления на стенки пор-капилляров, возникающего вследствие фазового перехода воды в лед при циклическом замораживании бетона [1] действует, как отмечается в исследованиях ГУП ЦНИИСК им. Кучеренко и Гос. технич. университета г. Орла [16], соответствующее периодическое расширение предельной поверхности кристаллов льда, что также способствует развитию усталостного эффекта в бетоне. Последний иллюстрируется графическим представлением критерия прочности льда в виде «эллипсоида вращения», увеличивающегося в объеме при понижении отрицательных температур бетона и, наоборот, сокращающегося в объеме до 0, когда бетон оттаивает при положительных температурах (при $T=+2$ °C превращается в точку).

К вышеизложенному можно добавить, что в процессе многократного действия циклических температурных напряжений, возникающих на границе раздела компонентов тяжелого бетона в контактной зоне крупного заполнителя и цементного камня (в зоне «адгезии») могут возникать микротрещины, обусловленные разностью их коэффициентов линейного температурного расширения (КЛТР).

Подобный негативный эффект подтверждается и результатами соответствующих исследований И. И. Лифанова [17]. Действительно, если принять во внимание значительную разницу в пористости плотного заполнителя и затвердевшего цементного камня, то можно

предположить, что увеличение влажности или степени водонасыщения бетона должно привести к увеличению разницы в значениях «обледенения» компонентов бетона при его замораживании. Если далее учесть, что среднее значение КЛТР льда в 5 раз больше, чем КЛТР затвердевшего цементного камня, и что между льдом и гидратированной поверхностью затвердевшего цементного теста действуют когезионные силы, то можно сделать следующий вывод: увеличение степени водонасыщения бетона должно приводить при циклическом действии низких отрицательных температур к увеличению разности значений КЛТР его компонентов и, следовательно, приводить к более значительному ослаблению сил сцепления между ними при циклическом замораживании и оттаивании бетона.

2.3 О теории аккреции льда / осмотическом давлении

Т.С. Powers и R.A. Helmuth [9] предложили теорию аккреции льда/осмотического давления, чтобы объяснить результаты экспериментальных исследований, которые, по мнению авторов статьи, могли быть несовместимы с теорией гидравлического давления. Теория осмотического давления утверждала, что в процессе замерзания вода движется от пор геля к капиллярным порам в соответствии с законами термодинамики (диффузия от зоны высокой к зоне низкой концентрации свободной энергии) и теории осмоса (диффузия вдоль градиентов концентрации ионов водного раствора).

Как уже было отмечено выше, температура замерзания воды в цементном камне зависит от размера пор. Поры геля настолько малы, что вода не может замёрзнуть в них при температуре даже ниже -78°C . Вода при температуре ниже 0°C имеет более высокую свободную энергию, чем лёд; поэтому вода будет проникать из пор геля в поры-капилляры по градиенту свободной энергии. Если достаточное количество воды поступает в капилляры и замёрзает, то капилляр наполняется и развивается давление на его стенки. Это давление увеличивает свободную энергию льда (или льда и воды) в капилляре. Вода будет продолжать поступать в капилляр до тех пор, пока свободная энергия льда и воды в нем не сравняется со свободной энергией воды в порах геля.

Даже если капилляр заполнен льдом и водой, вода будет проникать из пор геля (с менее концентрированным водным раствором) в капилляр (с более концентрированным раствором), для того чтобы выровнять концентрацию водного порового раствора в цементном камне. В результате будет создаваться так называемое осмотическое давление воды на стенки пор-капилляров.

2.4 О давлении дополнительного кристаллообразования в капиллярных порах при поступлении воды из пор геля цементного камня

Гипотеза была предложена Т.С. Powers и R.A. Helmuth [9] получила дальнейшее развитие в работе у A.W. Cordon [15]. Основные положения этой гипотезы следующие.

Замерзание цементного камня начинается с появления кристаллов льда в крупных капиллярных порах. Представим момент, когда весь лёд в них замёрз, но не замёрзла ещё вода в гелевых порах. При значительном снижении температуры в цементном камне ниже температуры замерзания воды в порах-капиллярах, но не ниже температуры замерзания воды в гелевых порах, гелевая вода приобретает потенциальную энергию для движения в капиллярные поры. Объяснить последнее можно большей свободной поверхностной энергией льда, содержащегося в порах-капиллярах. Поступая в поры-капилляры, гелевая вода замёрзает, тем самым увеличивая размеры находящихся в них кристаллов льда. Рост кристаллов льда может вызвать давление на стенки пор-капилляров, превышающее их прочность, и тем самым привести к разрушению структуры бетона.

Данная гипотеза, принципиально схожая с гипотезой Р. Коллинза о сегрегации льда в бетоне, но в отличие от нее более приемлемая, имеет все же общий с последней недостаток. А именно, здесь отсутствует количественная оценка развиваемых от роста кристаллов льда давлений по отношению к прочности микроструктуры цементного камня. Величина давления дополнительного кристаллообразования в капиллярных порах должна зависеть от характера

распределения таких пор по радиусам в цементном камне, величины температуры замерзания воды в них и скорости замерзания.

2.5 Резюме по разделу 2

Анализ вышеизложенных в разделе 3 современных теорий и гипотез о механизме воздействия мороза на бетон показывает, что. Наибольшее действие на разрушение матрицы бетона – цементного камня (ЦК) от мороза по мнению авторов настоящей статьи оказывают в порядке снижения эффекта действия:

гидравлическое давление воды на стенки пор-капилляров ЦК при фазовом переходе ее в лед; общее кристаллизационное давление льда; его аккреция (сегрегация); осмотическое давление воды при ее истечении из пор геля в соответствии с градиентом концентрации ионов водного раствора в поры-капилляры; давление дополнительного кристаллольдообразования в капиллярных порах при поступлении в них воды из пор геля ЦК; следовало бы выделить роль тангенциальной составляющей вышеназванных нагрузок на стенки пор-капилляров при фазовом переходе ее в лед.

Общим недостатком всех вышеперечисленных гипотез и теорий о механизме морозного разрушения бетона является следующее:

- рассматривается идеализированная структура ЦК в виде несвязанных одних с другими тонкостенных длинных узких пор-капилляров; в действительности в цементном камне имеет место сеть сообщающихся пор-капилляров такого вида; соответственно следует учитывать перераспределение нагрузок на стенки пор сообщающихся капилляров, возникающих от воздействия гидравлического либо гидростатического давления при замерзании в них воды, либо давления образующихся при этом кристаллов льда;

- не учитывается влияние на морозостойкость бетона такого важного фактора, как его напряженное состояние – статическое или переменное; тем более, что этому вопросу посвящены общеизвестные целенаправленные экспериментальные исследования и соответствующие аналитические исследования, выполненные в Центральной лаборатории коррозии бетона и железобетона НИИЖБа под руководством профессора В.М. Москвина [18-20].

3 Критическая степень водонасыщения бетона как интегральная характеристика, определяющая возможность образования микро-, затем макродефектов в структуре бетона в процессе его циклического замораживания и оттаивания

Из всех вышеперечисленных гипотез, объясняющих причины разрушения бетона при однократном замораживании, наиболее видное место в разработке физической теории морозостойкости бетона в работах отечественных и особенно зарубежных исследователей в настоящее время продолжает занимать гипотеза гидравлического давления Т. С. Powers и R.A. Helmuth [9]. При этом за основной критерий морозостойкости бетона, как правило, принимается степень насыщения водой его пор-капилляров. Вводится важное понятие о *критической степени водонасыщения бетона* ($\xi_{кр}$), превышение которой приводит к разрушению его структуры при замораживании. Величина ее, определяемая степенью увеличения объема воды при фазовом переходе ее в лед, в среднем может быть 91,7% или несколько меньше, в зависимости от характера распределения влаги в материале. Чем больше ее неравномерность, тем, по-видимому, меньше должна быть критическая степень водонасыщения бетона.

Основные положения этой гипотезы подтверждаются результатами работ и отечественных [1, 21-23], и зарубежных [3, 24] исследователей. Критическая степень водонасыщения бетона определяется в этих работах как наименьшая величина заполнения объема пор и капилляров бетона водой, при которой наблюдается развитие деструктивных процессов во время его замораживания. За критерий развития этих процессов в бетоне принимается: либо падение прочности бетона в замороженном состоянии (до минус 70 °С) при

увеличении степени его водонасыщения [21, 22], либо прогрессирующий рост линейных [24, 25] или объемных [26] деформаций замороженного бетона под нагрузкой осевого сжатия.

Рассмотрим другую группу факторов, которые способствуют, наоборот, упрочнению структуры бетона при его замораживании, т. е. вызывают процессы «конструктивные».

Прежде всего упрочнения бетона при замораживании следует ожидать за счет того, что при этом происходит как бы уплотнение его структуры кристаллами льда, прочность которого в определенных условиях может достигать существенной величины. Так, по данным К. Ф. Войтковского [27] предел прочности льда при одностороннем сжатии в зависимости от его структуры, ориентировки кристаллов относительно направления сил сжатия, от температуры и других факторов изменяется от 0,5 до 12,2 МПа. Прочность льда, заполняющего поры, капилляры и другие микропустоты бетона, должна быть еще больше, поскольку кристаллы его находятся здесь как бы в своеобразной обойме, т. е. в состоянии трехосного сжатия.

Определенный упрочняющий эффект при замораживании бетона (разумеется при условии $\xi < \xi_{кр}$) можно ожидать и за счет смерзания внутренних поверхностей микротрещин в бетоне, что приводит к снижению концентрации растягивающих напряжений в их устьях.

На повышение прочностных характеристик замораживаемого бетона определенное влияние может оказывать также сцепление льда с поверхностью цементного камня. Величина этого сцепления может достигать значений, сравнимых с прочностью бетона на осевое растяжение. Так, по данным Ш.Н. Плята и А.С. Каца [23], при температуре -12 °С она составляет 3,7 МПа.

Кроме вышеуказанных факторов, упрочнению структуры водонасыщенного бетона при замораживании может способствовать частичная или полная нейтрализация тех адсорбционных эффектов, которые, как установлено П. А. Ребиндером [28], приводят к понижению сопротивления материала развитию под нагрузкой упругих и пластических деформаций. Так, кристаллизация адсорбционных слоев воды при замораживании бетона должна приводить к восстановлению поверхностной энергии твердой фазы его скелета и, следовательно, к уменьшению так называемого «размягчающего эффекта». Кроме того, фазовые переходы воды в лед должны способствовать существенному уменьшению «расклинивающего действия адсорбционных слоев воды» в устьях имеющихся в бетоне микротрещин. Последнее предположение, однако, имеет силу только при условии, что степень заполнения микротрещин водой не превышает определенного предела. В противном случае замораживание бетона может приводить к развитию в этих микротрещинах гидравлического давления, достаточного для увеличения рассматриваемого «расклинивающего эффекта».

Количественная оценка влияния указанных адсорбционных эффектов на изменение прочностных характеристик бетона может быть выполнена по результатам испытаний образцов тяжелого бетона, приведенным в работе [1]. Так, например, увеличение влажности бетона с В/Ц = 0,4 от $W_1 = 3,12\%$ до $W_2 = 4,05\%$ и $W_3 = 4,9\%$ приводит при обычных условиях положительных температур к понижению его призмочной прочности соответственно на 10,6% и 15,1%. Замораживание бетона в этих условиях (при $\xi < \xi_{кр}$) приводит, благодаря увеличению льдистости (см. таблица 1) в данном случае практически к полной нейтрализации адсорбционных эффектов, что проявляется в восстановлении прочности его структуры.

Исходя из характера рассмотренных выше «конструктивных факторов», можно предположить, что действие их должно быть тем более эффективным, чем больше величина влажности бетона и ниже температура его замораживания.

Действительно, увеличение влажности или степени водонасыщения замороженного бетона при условии $\xi < \xi_{кр}$, так же, как и понижение температуры замораживания, должно приводить:

1) к увеличению льдистости бетона (см. таблица 1) при заданной температуре или заданной влажности и, следовательно, к увеличению эффекта уплотнения бетона или армирования его структуры кристаллами льда, а также эффекта смерзаемости внутренних поверхностей микротрещин в бетоне (в растворной его части и контактной зоне его

компонентов – в зоне адгезии);

2) к увеличению степени восстановления прочности бетона, снижаемой при положительных температурах, в т.ч. за счет рассмотренных выше «адсорбционных эффектов».

Таблица 1 - Соотношение воды и льда в цементном камне, растворе, бетоне в связи с их структурными характеристиками.

Исследуемый материал	В/Ц	Суммарная пористость в $\text{см}^3/\text{г}$	Распределение пор по радиусам в %			Соотношение воды и льда в масс-процентах при температуре в °С			
			I	II	III	-10	-40	-60	-70
			менее 50 Å	от 50 Å до 10^3Å	более 10^3Å				
Цементный камень	0,3	0,068	61,6	27	21,4	9,5 / 4,5	7,0 / 7,0	4,9 / 9,1	2,1 / 11,9
	0,4	0,120	8,0	40	52,0	12,7 / 13,3	5,2 / 21,8	2,6 / 23,4	1,08/24,92
	0,5	0,152	5,0	10	85,0	8,25 / 24,75	3,3 / 29,7	0,99 / 32,01	0
Раствор 1:2	0,3	0,060	16	30	45	4,95 / 6,05	1,65/9,35	0,55 / 10,45	0
Бетон	0,4	-	-	-	-	1,4	0,5	0,15	0

Примечание: в числителе – содержание воды (масс-процент), в знаменателе – то же, льда.

Гипотезу об увеличении влияния льдистости бетона в указанных выше условиях подтверждают данные работ В. А. Бакаева, В. И. Киселева, К. Г. Красильникова [29].

Действительно, чем ниже температура замораживания бетона, тем *больше* при постоянной влажности должна быть его «*льдистость*» и, следовательно, тем более эффективным может быть действие вышеуказанных «конструктивных факторов» (разумеется при условии $\xi/\xi_{\text{кр}} < 1$).

Если учесть тот факт, что бетон с большим В/Ц обладает большей пористостью и большим относительным содержанием крупных пор-капилляров, то вышесказанное позволяет также предположить, что при замораживании до одинаковой температуры бетонов с различным В/Ц, водонасыщенных в одном и том же режиме, большую величину «льдистости» и, следовательно, относительно большую степень относительного упрочнения структуры материала в замороженном состоянии (при $\xi/\xi_{\text{кр}} < 1$) следует ожидать в бетонах с большим значением В/Ц.

Все изложенные выше гипотезы, объясняющие действие «конструктивных факторов» в замораживаемом бетоне в зависимости от его влажности, температуры замораживания и величины В/Ц, подтверждаются результатами, выполненных экспериментальных исследований [1], в частности, изменения его прочностных и деформативных характеристик при осевом сжатии замороженного бетона. Однако это правомерно только при условии, если влажность исследуемых бетонов не превышает предельной ($W < W_{\text{пр}}$). *Чем же* определяется это условие?

Действие рассмотренных выше деструктивных и конструктивных факторов при замораживании бетона происходит, как правило, одновременно. Какие из них имеют доминирующее значение, зависит, как показывает анализ вышеизложенных гипотез, главным образом от степени насыщения водой пор и капилляров материала ξ , а более конкретно – от величины отношения $\xi / \xi_{\text{кр}}$ (здесь $\xi_{\text{кр}}$ – «критическая» степень водонасыщения бетона при данной температуре замораживания). При условии $\xi/\xi_{\text{кр}} < 1$ доминирующими должны быть факторы конструктивные, а при $\xi/\xi_{\text{кр}} > 1$ – факторы деструктивные.

Рассмотрим, каким образом отношение $\xi/\xi_{\text{кр}}$ определяет в настоящей работе условие $W > W_{\text{пр}}$.

Величины степени водонасыщения растворной части бетона ($\xi_{\text{р.ч.}}$), определяемые для растворной части бетонов исследуемых составов, приведены в таблице 2. Величина $W_{\text{р.ч}}$ определена весовым способом как средняя по пробам растворной части бетона, взятым из

различных по поперечному сечению участков опытного образца, испытанного после водонасыщения в соответствующем режиме на сжатие. Величина $\xi_{p,ч}$ определена отношением

$$\xi_{p,ч} = \frac{W_{p,ч}}{W_n} \cdot 100\%, \text{ где } W_n - \text{влажность растворной части бетона при полном заполнении водой его}$$

пор и капилляров (по существу общая пористость растворной части бетона – Π_0).

Величина Π_0 , определена в работе проф. Г.И. Горчакова [30] по формуле:

$$\Pi_0 = \frac{B - 0,21 \cdot \alpha \cdot Ц}{1000}$$

где B – расход воды затворения в $л/м^3$; $Ц$ – расход цемента в $кг/м^3$; α – степень гидратации цемента (определена для исследуемого цемента с помощью количественного рентгенографического анализа и составляет в среднем **0,68**).

Данные изменения прочностных и деформативных характеристик бетона исследуемых составов, замораживаемого до $-65^\circ C$, показывают, что величина «предельной влажности» находится: для бетона с $B/Ц = 0,5$ – между $W_3 = 5,06\%$ и $W_4 = 5,35\%$; с $B/Ц = 0,4$ – между $W_3 = 4,9\%$ и $W_4 = 5,11\%$.

Таблица 2. Влажность и степень водонасыщения растворной части тяжелого бетона

В/Ц	Группа водонасыщения бетона		
	I	II	III
0.4	6,08 / 59,2	7,61 / 74,1	8,96 / 87,2
0.5	6,56 / 61,1	8,46 / 78,8	9,40 / 87,7

Примечание. В числителе – влажность растворной части бетона $W_{p,ч}$ в %; в знаменателе – степень водонасыщения растворной части бетона $\xi_{p,ч}$ в %.

Группы водонасыщения бетона:

I – естественная (равновесная) влажность: хранение после 28 суток нормально-влажностного твердения ($\varphi_b = 90 \pm 2\%$ и $T_b = 20 \pm 2^\circ C$) при влажности воздуха цеха $50 \pm 2\%$ и температуре $20 \pm 2^\circ C$;

II – водонасыщение при атмосферном давлении в ёмкости с водой в течение 2-х суток;

III – водонасыщение под вакуумом в режиме, характеризующемся: разрежением вакуумнасоса $P = 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., временем откачки воздуха $t_1 = 7$ ч; и временем последующего водонасыщения при атмосферном давлении $t_2 = 2$ сут.

Если за «критическую» степень водонасыщения бетона принять даже максимальное ее значение $\xi_{кр} = 91,7\%$ (при равномерном характере распределения пор по объему в цементном камне), то сравнение вышеприведенных данных по $W_{пр}$ и данных $\xi_{p,ч}$ из таблицы 2 показывает, что условию $W > W_{пр}$ соответствует отношение $\xi_{p,ч} / \xi_{кр} > 1$.

Таким образом, становится понятным общий характер изменения прочностных и деформативных характеристик замороженного бетона в зависимости от его влажности, приведенных по результатам соответствующих экспериментальных исследований в работе [1] и, в частности, относительное снижение прочностных характеристик бетона при условии, если влажность его превышает предельную. Последнее объясняется тем, что поскольку степень водонасыщения бетона при таком условии превышает критическую, доминирующее значение в этом случае имеют факторы деструктивные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А.Н., Ярмаковский В.Н. Глава III. «Низкотемпературные прочностные и деформативные характеристики бетона» (С. 39-92) в книге «Бетон для строительства в суровых климатических условиях» под редакцией Москвина В.М. Ленинград: Ленинградское отделение Стройиздата, 1973. 169 с.
2. Леонович С.Н. Прочность конструкционных бетонов при циклическом замораживании-оттаивании с позиции механики разрушения. Брест: БрГТУ, 2006. 379 с.
3. Kaufman J. Experimental identification of damage mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack. Empa-Berichte: Vol. 248. Dübendorf: Empa., 2000. 187 p.

4. Landau L.D., Lifschitz E.M. Lehrbuch der theor. Physik, Bd. 5 Statistische Physik, Berlin. 1966.
5. Setzer M. Einfluss des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons, Deutscher Ausschuss f. Stahlbeton, Heft. 280, 1977.
6. Fagerlund G. Frost Destruction of Concrete – A Study of the Validity of Different Mechanisms // *Nordic Concrete Research*. No. 1, 2018. Pp. 35-54.
7. Федякин Н. Н. Изменения в структуре воды при конденсации в капиллярах // Коллоидный журнал. 24, 1962. С. 17-23
8. Derjaguin B. V., et al. Results of analytical investigation of the composition of “anomalous” water // *Journal of Colloid and Interface Science* 46.3. 1974. Pp. 437—441.
9. Powers, T.C., and Helmuth, R.A. Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing, research and developments laboratories of the portland cement association. Research Department Bulletin 46. Proceedings of the Highway Research Board. 1953. Vol. 32. Pp. 285–297.
10. Collins A.R. The destruction of concrete by frost // *Journal of the Civil Engineering Institute*. 1944. Vol. 32. No. 1. Pp. 29-41.
11. Taber S. Mechanics of frost heaving. // *Journal of Geology*. 1930. Vol. 38. No 4. Pp. 303-317.
12. Dai Q., Ng K., Liu Y., Yu B. Investigation of internal frost damage in concrete with thermodynamic analysis, microdamage modeling, and time-domain reflectometry sensor measurements. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013. Vol. 25. Pp. 1248-1259.
13. Liu L., Dejian S. Analysis of damage development in cement paste due to ice nucleation at different temperatures // *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 53. Pp. 1-9
14. Zeng Q., Li K., Fen-Chong T. Effect of supercooling on the instantaneous freezing dilation of cement-based porous materials. *Journal of Building Physics*. 2016. Vol. 40 (2). Pp. 1-24.
15. Cordon A.W. Freezing and thawing of concrete, mechanisms and control. Detroit: American Concrete Institute monograph series No 5. 1966. 99 p.
16. Гениев Г.А., Пятикрестовский Г.П., Колчунов В.И. Критерий прочности льда для сложного напряженного состояния // Известия вузов. Строительство. 2003. №11. С. 20-23.
17. Лифанов И.И. Дилатометрические исследования цементных и других строительных материалов (включая разработку дилатометра и методик исследования). Дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук. Москва: МИСИ им. В. В. Куйбышева. 1964
18. Подвальный А.М. О прочностном критерии долговечности бетона (С. 69-103) в книге «Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред» под ред. Москвина В.М. и Саввиной Ю.А. 1975. С.236
19. Ярмаковский В.Н., Пчелкин С.И., Тябликов Ю.Е. Влияние переменного напряженного состояния бетона на его морозостойкость (С. 104-118) в книге «Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред» под ред. Москвина В.М. и Саввиной Ю.А. 1975. С.236
20. Ярмаковский В.Н. О методе расчета железобетонных конструкций повышенной морозостойкости (С. 34-39) // в книге «Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред» под ред. В.М. Москвина и Ю.А. Саввиной. 1975. С.236
21. Савицкий А.Н. Влияние некоторых технологических факторов на физико-механические характеристики бетона и фазовое состояние воды в нем при охлаждении до -196 °С. Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. Москва. 1970. 152 с.
22. Москвин В.М., Капкин М.М., Антонов Л.Н. Влияние отрицательных температур на прочность и упругопластические свойства бетона // Бетон и железобетон. 1967. №10. С. 18-21.
23. Плят Ш.Н., Кац А.С. Исследования влияния степени водонасыщения и структуры порового пространства на механические свойства бетона при отрицательных температурах. Изв. ВНИИГа им. Веденеева, 1969. Т. 90. «Энергия». С. 323-346.
24. Macinnis C., Beaudoin J. Effect of water saturation degree on the frost resistance of mortar mixes. *ACI Journal*. 1968. No. 3. Pp. 12-19.
25. Б.М. Мазур. Температурные деформации бетонов при низких отрицательных температурах и их влияние на долговечность железобетона. Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. 1964. Москва.
26. Valenta O. Matériaux et constructions. Proceedings of the 2-nd RILEM Symposium “Durability of concrete”. Prague. 1970.
27. Войтковский К.Ф. Механические свойства льда. Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 100 с.
28. Ребиндер П.А. Физико-химические исследования, процессы деформации твердых тел // Юбилейный сборник ДАН. Изд-во АН СССР. 1947. С.553-575.
29. Бакаев В.А., Киселев В. И., Красильников К. Г. Понижение температуры плавления льда в капиллярах пористого тела // Доклады АН СССР. 1959. т.125, № IV. С. 831-834.
30. Горчаков Г.И. Морозостойкость бетона в зависимости от его капиллярной пористости // Бетон и железобетон. 1964. №7. С. 302-306.

REFERENCES

1. Savitsky A.N., Yarmakovskiy V.N. Glava III. "Nizkotemperaturnye prochnostnye i deformativnye harakteristiki betona" (S. 39-92) v knige "Beton dlya stroitel'stva v surovyyh klimaticheskikh usloviyakh" [Chapter III. "Low-temperature strength and deformative characteristics of concrete" (Pp. 39-92) in the book "Concrete for construction in severe climatic conditions"] edited by Moskvina V. M. Leningrad: Leningrad Department of Stroyizdat, 1973. 169 p. (rus)
2. Leonovich S.N. Prochnost' konstrukcionnykh betonov pri ciklicheskom zamorazhivani-otthawivani s pozicii mekhaniki razrusheniya [Strength of structural concrete during cyclic freezing-thawing from the fracture mechanics point of view. Brest: Brest State Technical University, 2006. 379 p. (rus)]
3. Kaufman J. Experimental identification of damage mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack. *Empa-Berichte*: Vol. 248. Dübendorf: Empa., 2000. 187 p.
4. Landau L.D., Lifschitz E.M. *Lehrbuch der theor. Physik*, Bd. 5. Statistische Physik, Berlin. 1966.
5. Setzer M. Einfluss des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons, Deutscher Ausschuss f. Stahlbeton, Heft. 280, 1977.
6. Fagerlund G. Frost Destruction of Concrete – A Study of the Validity of Different Mechanisms. *Nordic Concrete Research*. No. 1, 2018. Pp. 35-54.
7. Fedyakin N. N. Izmeneniya v strukture vody pri kondensacii v kapillyarah [Changes in the structure of water during condensation in capillaries]. *Colloid Journal*. 24. 1962. Pp. 17-23. (rus)
8. Derjaguin B. V., et al. Results of analytical investigation of the composition of "anomalous" water. *Journal of Colloid and Interface Science* 46.3. 1974. Pp. 437—441.
9. Powers, T.C., and Helmuth, R.A. Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing, research and developments laboratories of the portland cement association. Research Department Bulletin 46. Proceedings of the Highway Research Board. 1953. Vol. 32. Pp. 285–297.
10. Collins A.R. The destruction of concrete by frost. *Journal of the Civil Engineering Institute*. 1944. Vol. 32. No. 1. Pp. 29-41.
11. Taber S. Mechanics of frost heaving. *Journal of Geology*. 1930. Vol. 38. No 4. Pp. 303-317.
12. Dai Q., Ng K., Liu Y., Yu B. Investigation of internal frost damage in concrete with thermodynamic analysis, microdamage modeling, and time-domain reflectometry sensor measurements. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013. Vol. 25. Pp. 1248-1259.
13. Liu L., Dejian S. Analysis of damage development in cement paste due to ice nucleation at different temperatures // *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 53. Pp. 1-9
14. Zeng Q., Li K., Fen-Chong T. Effect of supercooling on the instantaneous freezing dilation of cement-based porous materials. *Journal of Building Physics*. 2016. Vol. 40 (2). Pp. 1-24.
15. Cordon A.W. Freezing and thawing of concrete, mechanisms and control. Detroit: American Concrete Institute monograph series No 5. 1966. 99 p.
16. Geniev G.A., Pyatikrestovskiy G.P., Kolchunov V.I. Kriterij prochnosti l'da dlya slozhnogo napryazhennogo sostoyaniya [Ice strength criterion for a complex stress state]. *News of higher educational institutions. Construction*. 2003. No.11. Pp. 20-23. (rus)
17. Lifanov I.I. Dilatometricheskie issledovaniya cementnykh i drugih stroitel'nykh materialov (vkluchaya razrabotku dilatometra i metodik issledovaniya) [Dilatometric studies of cement and other building materials (including the development of the dilatometer and research methods)]. Candidate of technical Sciences thesis. Moscow: Kuibyshev MISI, 1964. (rus)
18. Podval'ny A.M. O prochnostnom kriterii dolgovechnosti betona (S. 69-103) v knige "Povyshenie stojkosti betona i zhelezobetona pri vozdeystvii agressivnykh sred" [On the strength criteria for the durability of concrete (Pp. 69-103) in the book "Increasing the resistance of concrete and reinforced concrete under the influence of aggressive media"] edited by Moskvina V. M. and Savina Y. A. Moscow: Stroyizdat, 1975. 236 p. (rus)
19. Yarmakovskiy V.N., Pchelkin S.I., Tyablikov Y.E. Vliyanie peremennogo napryazhennogo sostoyaniya betona na ego morozostojkost (S. 104-118) v knige "Povyshenie stojkosti betona i zhelezobetona pri vozdeystvii agressivnykh sred" [Influence of variable stress state of concrete on its frost resistance (P. 104-118) in the book "Increasing the resistance of concrete and reinforced concrete under the influence of aggressive media"] edited by Moskvina V. M. and Savina Y. A. Moscow: Stroyizdat, 1975. 236 p. (rus)
20. Yarmakovskiy V.N. O metode rascheta zhelezobetonnykh konstrukcij povyshennoj morozostojkosti (S. 34-39) v knige "Povyshenie stojkosti betona i zhelezobetona pri vozdeystvii agressivnykh sred" [About the method of calculating reinforced concrete structures of high frost resistance (P. 34-39) in the book "Increasing the resistance of concrete and reinforced concrete under the influence of aggressive media"] edited by Moskvina V. M. and Savina Y. A. Moscow: Stroyizdat, 1975. 236 p. (rus)
21. Savitsky A. N. Vliyanie nekotorykh tekhnologicheskikh faktorov na fiziko-mekhanicheskie harakteristiki betona i fazovoe sostoyanie vody v nem pri ohlazhdenii do -196 °C [Influence of some technological factors on the physical and mechanical characteristics of concrete and the phase state of water in it when cooled to -196 °C]. Candidate of technical Sciences thesis abstract. Moscow, 1970. 152 p. (rus)

22. Moskvina V.M., Kapkin M.M., Antonov L.N. Vliyaniye otricatel'nykh temperatur na prochnost' i uprugoplasticheskiye svoystva betona [Influence of negative temperatures on the strength and elastic-plastic properties of concrete] *Beton i zhelezobeton*. 1967. No. 10. Pp. 18-21. (rus)
23. Plyat Sh.N., Kats A.S. Issledovaniya vliyaniya stepeni vodonasyscheniya i struktury porovogo prostranstva na mekhanicheskiye svoystva betona pri otricatel'nykh temperaturakh [Studies of the influence of the degree of water saturation and the structure of the pore space on the mechanical properties of concrete at subzero temperatures] *Izv. VNIIG im. Vedeneeva*, 1969. T. 90. "Energy". Pp. 323-346. (rus)
24. Macinnis C., Beaudoin J. Effect of water saturation degree on the frost resistance of mortar mixes. *ACI Journal*. 1968. No. 3. Pp. 12-19.
25. B.M. Mazur. Temperaturnye deformatsii betonov pri nizkikh otricatel'nykh temperaturakh i ih vliyaniye na dolgovechnost' zhelezobetona [Temperature deformations of concrete at low negative temperatures and their influence on the durability of reinforced concrete] Candidate of technical Sciences thesis abstract. Moscow, 1964. (rus)
26. Valenta O. Matériaux et constructions. Proceedings of the 2-nd RILEM Symposium "Durability of concrete". Prague. 1970.
27. Voytkovsky K.F. Mekhanicheskiye svoystva l'da [Mechanical properties of ice] Moscow: Publishing house of the USSR Academy of Sciences, 1960. 100 p. (rus)
28. Rebinder P.A. Fiziko-himicheskiye issledovaniya processov deformatsii tverdykh tel [Physical-chemical research of the deformation of solids processes]. Anniversary collection of DAN. Publishing house of the USSR Academy of Sciences. 1947. Pp. 553-575. (rus)
29. Bakaev V.A., Kiselev V.I., Krasil'nikov K. G. Ponizhenie temperatury plavleniya l'da v kapillyarah poristogo tela [Lowering the melting point of ice in the capillaries of a porous body] Reports of the USSR Academy of Sciences, 1959. Vol. 125, no. IV, Pp. 831-834. (rus)
30. Gorchakov G.I. Morozostoykost' betona v zavisimosti ot ego kapillyarnoy poristosti [Frost resistance of concrete depending on its capillary porosity] *Beton i zhelezobeton*. 1964. No. 7. Pp. 302-306. (rus)

Информация об авторах:

Ярмаковский Вячеслав Наумович

ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук» (НИИСФ РААСН), г. Москва, Россия, кандидат технических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Энергоресурсосберегающие легкие бетоны и конструкции», член экспертного совета РАН (отделение химии и новых наук о материалах).
E-mail: yarmakovsky@yandex.ru

Кадиев Давид Заурбекович

ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук» (НИИСФ РААСН), г. Москва, Россия, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории «Энергоресурсосберегающие легкие бетоны и конструкции».
E-mail: davidkadiiev@bk.ru

Information about authors:

Yarmakovsky Vyacheslav N.

Research Institute of Building Physics of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia, candidate in of technical sciences, chief researcher of the laboratory "Energy-resource-saving lightweight concretes and structures", member of the Russian Academy of Sciences expert council (Department of chemistry and new materials Sciences).
E-mail: yarmakovsky@yandex.ru

Kadiiev David Z.

Research Institute of Building Physics of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia, graduate student, junior researcher of the laboratory "Energy-resource-saving lightweight concretes and structures".
E-mail: davidkadiiev@bk.ru