

На правах рукописи

Бровкина Наталья Геннадьевна

**ПОВЫШЕНИЕ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТИ И
МОРОЗОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
ПРОПИТОЧНЫМИ СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Новосибирск – 2012

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете им. И. И. Ползунова

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Овчаренко Геннадий Иванович

Официальные оппоненты: **Плетнев Петр Михайлович**,
доктор технических наук, профессор
кафедры физики
Сибирского государственного
университета путей сообщения

Ильина Лилия Владимировна,
кандидат технических наук
декан строительно-технологического
факультета НГАСУ (Сибстрин)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Сибирская государственная
автомобильно-дорожная академия
(СибАДИ)», г. Омск

Защита состоится «29» мая 2012 года в 16-00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.171.02 в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете (Сибстрин) по адресу : 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, учебный корпус, ауд. 239,
e-mail: sovets@sibstrin.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин).

Автореферат разослан «28» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор

А.Ф. Бернацкий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Область применения тяжелого бетона сегодня достаточно широка. Многие изделия и конструкции эксплуатируются в условиях интенсивного воздействия воды, знакопеременных температур с замораживанием и высушиванием. Это, прежде всего различные мостовые, берегоукрепительные, канализационные, водопропускные и очистные сооружения, различные конструкции из дорожного бетона. Проблема гидроизоляции строительных конструкций, подвергающихся воздействию подземных и поверхностных вод, всегда была одной из наиболее сложных. Сохранение эксплуатационных свойств на весь период жизни бетонного или железобетонного сооружения является чрезвычайно актуальной.

Определяющим фактором водонепроницаемости, а также других основных свойств бетона, таких как прочность, морозо-, атмосферо-, коррозионная стойкость, является пористость цементного камня. Известно, что даже незначительное по объему варьирование пористости в материалах приводит к резкому изменению их свойств. При умении контролировать поровую структуру, можно повышать показатели свойств и долговечности бетона.

В последние годы в практике строительства широкое распространение получили так называемые гидроизолирующие композиции проникающего действия для бетонов. Как правило, они представляют собой сухую смесь, включающую песок, цемент и различные соли. Однако, кроме сведений рекламного характера и общих теоретических рассуждений, в литературе отсутствуют данные, как по составам таких композиций, так и по механизму их действия, а также взаимосвязи с изменением других свойств цементных бетонов.

Цель работы. Разработать составы композиций на основе солей-электролитов для повышения водонепроницаемости и морозостойкости цементных бетонов методом пропитки. Установить механизм действия солей в цементном бетоне при его предварительном длительном твердении.

Задачи работы.

1. Исследовать физико-химические процессы при формировании фазового состава цементного камня, обработанного растворами солей-электролитов после его предварительного длительного твердения и выявить механизм действия солей в бетоне.
2. Определить влияние солей проникающей гидроизоляции на поровую структуру камня, водонепроницаемость и морозостойкость цементного бетона.
3. Разработать оптимальные расходы солей для повышения водонепроницаемости и морозостойкости цементных бетонов.
4. Провести внедрение в производство ремонтной смеси, повышающей водонепроницаемость и морозостойкость цементных бетонов.

Научная новизна. Выявлены особенности изменения пористости, водонепроницаемости и морозостойкости цементных бетонов, пропитанных солевыми растворами, после предварительного длительного твердения бетонов. При этом установлено:

- основную долю в повышении водонепроницаемости бетона вносит солевая составляющая (увеличение на 120 %) по сравнению с цементной составляющей гидроизоляций (увеличение на 20 %).

- при пропитке предварительно твердевшего цементного камня растворами солей-электролитов происходит их взаимодействие с продуктами гидратации цемента по реакциям присоединения и/или обмена с образованием главным образом соответствующих этрингитоподобных AFt и гидромосульфоалюминатных AFm фаз, гидроксо-соединений и карбоната кальция. Оптимальными видами солей являются натриевые соли, обеспечивающие взаимодействие с гидроалюминатами и портландитом цементного камня.

- пропитка предварительно твердевшего цементного камня использованными растворами солей-электролитов приводит к уменьшению на 60 - 65% объема капиллярных пор радиусом 100 - 1000 нм, снижению на 30-40% объема микропор радиусом 10 - 100 нм. Наиболее эффективно пористость снижают нитрат натрия и сульфат натрия.

- оптимальный расход солей при пропитке составляет 3 - 4,5 % от массы цемента, ниже которого значительно снижается эффективность их действия, а выше – создается опасность возникновения коррозии цементного камня.

Практическое значение работы. Установленные закономерности фазо -, структурообразования, изменения пористости предоставили возможность целенаправленно выбирать солевые компоненты гидроизоляционных составов для бетонов. Так в составах гидроизоляций наряду с известными солями было предложено использовать главным образом натриевые соли, включая формиат натрия, а также сульфат алюминия, поставляющий необходимые компоненты для формирования AFt - фазы.

Установленные закономерности изменения пористости при пропитке затвердевшего бетона солями позволили предложить пропиточные составы для увеличения водонепроницаемости, морозостойкости бетонных изделий и конструкций, сформулировать концепцию увеличения долговечности цементных бетонов методом пропитки солями.

Реализация работы. На основе выявленных закономерностей были разработаны ремонтные сухие смеси, для обеспечения комплекса свойств бетона, таких как водонепроницаемость (W15), морозостойкость (F250), коррозионная стойкость.

Разработанная композиция в течение последних 3 лет применяется в Новоалтайском ДСУ-7 в объеме 30 - 40 тонн в год для ремонта различных железобетонных конструкций, сооружений федеральной автодороги М52.

На защиту выносятся:

- закономерности формирования фазового состава затвердевшего цементного камня при последующей обработке его пропиточными солевыми растворами;
- зависимости изменения поровой структуры, водонепроницаемости и морозостойкости цементных бетонов пропитанных солями – электролитами после предварительного твердения бетонов;
- составы пропиточных композиций на основе солей-электролитов;
- результаты внедрения в производство ремонтной смеси, повышающей водонепроницаемость и морозостойкость цементных бетонов.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов физико-химического анализа: рентгенофазового, дифференциально-термического, ртутной порометрии, а также согласованностью результатов теоретических положений с данными, полученными экспериментальным путем, показателями производственного внедрения. Изучение строительно-технических свойств цементных бетонов проводилось в соответствии с действующими стандартами и оригинальными методиками с использованием поверенных приборов и оборудования в аттестованной лаборатории.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на международном конгрессе «Наука и инновации в строительстве SIB-2008», г. Воронеж, 2008 г.; на международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке», г. Москва, 2008 г.; на 3-ем (XI) международном совещании по химии и технологии цемента, г. Москва, 2009 г.; на всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития», г. Челябинск, 2010 г.; на III всероссийской научно-технической конференции Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин), г. Новосибирск, 2010 г.; а также на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ, г. Барнаул, 2007-2010 гг.

Публикации. Результаты исследований изложены в 9 научных статьях, материалах конференций и тезисах докладов, в том числе в 4 изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 102 источников и приложения. Работа изложена на 123 страницах, содержит 56 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы и дается ее общая характеристика.

В первой главе «Структура и свойства цементных композитов» приведен анализ литературы, посвященной вопросам повышения эксплуатационных свойств цементных бетонов. Рассмотрены состав и структура портландцементного камня, их влияние на водонепроницаемость, морозостойкость, прочность бетонов.

Основную роль в формировании гидроизоляционных свойств цементного камня играют характеристики его поровой структуры.

На строение порового пространства цементного камня, раствора и бетона наибольшее влияние оказывают водоцементное отношение, возраст цементного камня, тонкость помола и гранулометрический состав цемента, условия твердения.

Известно большое количество способов гидроизоляционной защиты бетона. Проникающая гидроизоляция применяется для понижения проницаемости бетонных конструкций и изделий после их изготовления. Согласно, ГОСТ 31189-2003 «Смеси сухие строительные. Классификация» проникающие гидроизоляционные смеси – это составы, предназначенные для заполнения пор и дефектов материала конструкций. При нанесении защитного слоя материала проникающего действия, содержащиеся в нем активные химические компоненты, растворяясь в воде, посредством осмоса проникают в капиллярно-пористую структуру бетона защищаемой конструкции. Взаимодействуя с составляющими цементного камня, образуют трудно растворимые кристаллогидраты, заполняющие поры и микротрещины, тем самым, уплотняя структуру бетона и повышая его эксплуатационные характеристики.

На основе анализа публикаций В.Б. Ратинова, Т.И. Розенберг, В.С. Рамачандрана и других показано влияние химических добавок на фазообразование цементного камня при введении солей в воду затворения. По результатам литературного обзора сделаны выводы, а также сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе «Методы исследований и характеристика сырьевых материалов» приводится описание методик, применявшихся в исследованиях, а также характеристики использованных материалов.

В исследованиях в качестве вяжущего использовали портландцементы марок М500 Д0 и М400 Д20 из клинкера Искитимского цементного завода следующего расчетного минералогического состава.

Таблица 1 – Расчетный минералогический состав и модули клинкера

Клинкер	Содержание, %							
	n	p	КН	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{св}
Искитимского цементного завода	2,05	1,2	0,91	59	16	7,3	14	0,15

В качестве мелкого заполнителя для изготовления бетонов использовали мелкий Обской песок с модулем крупности $M_k = 1,3$, крупного заполнителя - щебень из гравия Шульгинского месторождения Алтайского края. Наполнителями для гидроизоляционных составов служили Обской песок и кварцевый песок Власихинского месторождения.

В качестве солей-электролитов и других химических соединений использовали нитрат натрия NaNO_3 , хлорид кальция CaCl_2 , сульфат натрия Na_2SO_4 , сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, формиат натрия HCOONa , карбонат натрия Na_2CO_3 , хлорид натрия NaCl , азотнокислый кальций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, карбид кальция CaC_2 , двуводный сернокислый кальций $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксид кальция CaO .

При определении свойств исходных материалов – портландцемента (ПЦ), песка (П), щебня, а также цементно-песчаных и бетонных образцов применялись стандартные методы испытаний, соответствующие ГОСТам.

Исследования эксплуатационных характеристик цементных композитов проводили как в соответствии с нормативно-технической документацией (ГОСТ 5802, ГОСТ 28013-98, ГОСТ 12730.5-84, ГОСТ 10060. 3-95), так и по оригинальным методикам (водонепроницаемость, атмосферостойкость).

Примененная методика исследования влияния проникающей гидроизоляции и пропиточных солевых растворов на водонепроницаемость растровных образцов показывает превышение показателей водонепроницаемости по сравнению с основной методикой ГОСТ 12730.5 - 84 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости» в 2,6 раза.

Пропитка затвердевших цементного камня, растворов и бетонов осуществлялась путем нанесения раствора соли кистью на поверхность образцов при фиксированном расходе растворенной соли, составлявшем 1,5-3,0-4,5 % от массы цемента.

При исследовании фазового состава были использованы: дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), ртутная порометрия. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН – 3 методом порошковой дифрактометрии. Термограммы получены съёмкой кривых на дериватографе фирмы «Paulik – Paulik - Erdey». Ртутно-порометрические исследования проводились на автоматическом порометре фирмы Micromeritics (США) AutoPore 9200, работающего при давлении до 400 МПа.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы «STATISTICA» в составе пакета прикладных программ Math Cad.

Третья глава «Формирование фазового состава цементного камня при обработке его пропиточными соевыми растворами» посвящена исследованию особенностей формирования фазового состава и пористости предварительно твердевшего цементного камня, обработанного растворами солей, выявлению механизма действия проникающей гидроизоляции.

Исследование гидроизоляционных материалов проникающего действия позволило установить, что основную долю в повышении водонепроницаемости бетона вносит их солевая составляющая. Так, при обработке комплексом солей водонепроницаемость контрольного образца увеличивается на 120 %, а при использовании твердой нерастворимой цементно-песчаной части – лишь на 20 %. Полный состав проникающей гидроизоляции увеличивает водонепроницаемость на 180 %. Полученные результаты указывают на более высокую эффективность химических добавок в гидроизоляционных составах. Поэтому в дальнейшем исследовалось влияние только солевой составляющей на водонепроницаемость и фазовый состав цементного камня для того, чтобы установить механизм действия солей в составах проникающей гидроизоляции.

При пропитке раствором нитрата натрия NaNO_3 предварительно твердевшего в течение 3 месяцев цементного камня отмечено образование

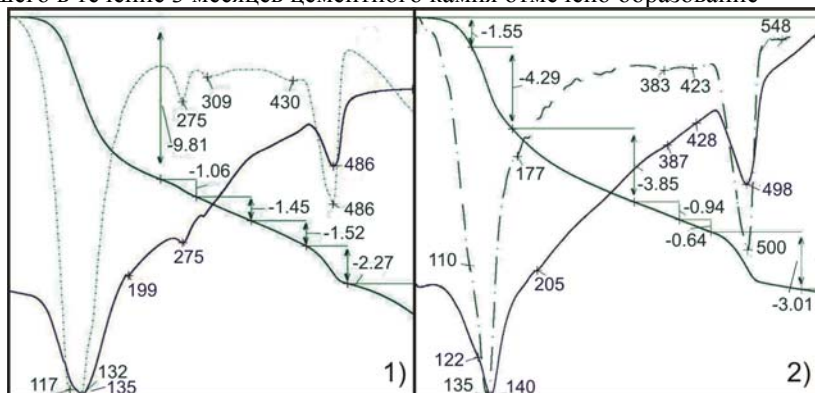


Рисунок 1 - Дериватограмма цементного камня исходного (2) и обработанного раствором нитрата натрия NaNO_3 (1) после предварительного твердения в течение 3 месяцев

высокоосновной формы гидроксонитрата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 14-16 \text{H}_2\text{O}$ ($d, 10^{-10}\text{м}$: 8,98; 4,69; 3,04) и гидронитроалюмината кальция низконитратной формы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d, 10^{-10}\text{м}$: 8,98; 3,88; 3,04) (рисунок 2). Также в цементном камне после пропитки раствором NaNO_3 наблюдается большее образование этtringита и моногидросульфалюмината кальция. Об этом можно судить по повышенной интенсивности линий на рентгенограммах, с соответствующими межплоскостными расстояниями ($9,77; 5,62; 4,69; 3,88; 3,48$) $\cdot 10^{-10}\text{м}$ для AFt и ($8,98; 4,71; 2,88; 2,45; 1,80; 1,63$) $\cdot 10^{-10}\text{м}$ - для AFm. Заметно снижение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, 10^{-10}\text{м}$: 4,93; 2,63; 1,93) и гидроалюминатов кальция $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$ ($d, 10^{-10}\text{м}$: 3,67; 2,88; 2,49; 2,32; 2,05; 1,985; 1,76; 1,73; 1,57; 1,53). Через три месяца твердения кривые комплексных термограмм цементного камня, обработанного

NaNO_3 , показывают большее количество гидросульфоалюминатов AFt и AFm фаз в области 135 и 199 °С в сравнении с термограммами цементного камня. Эндозффекты при 135, 275, 597 °С отражают

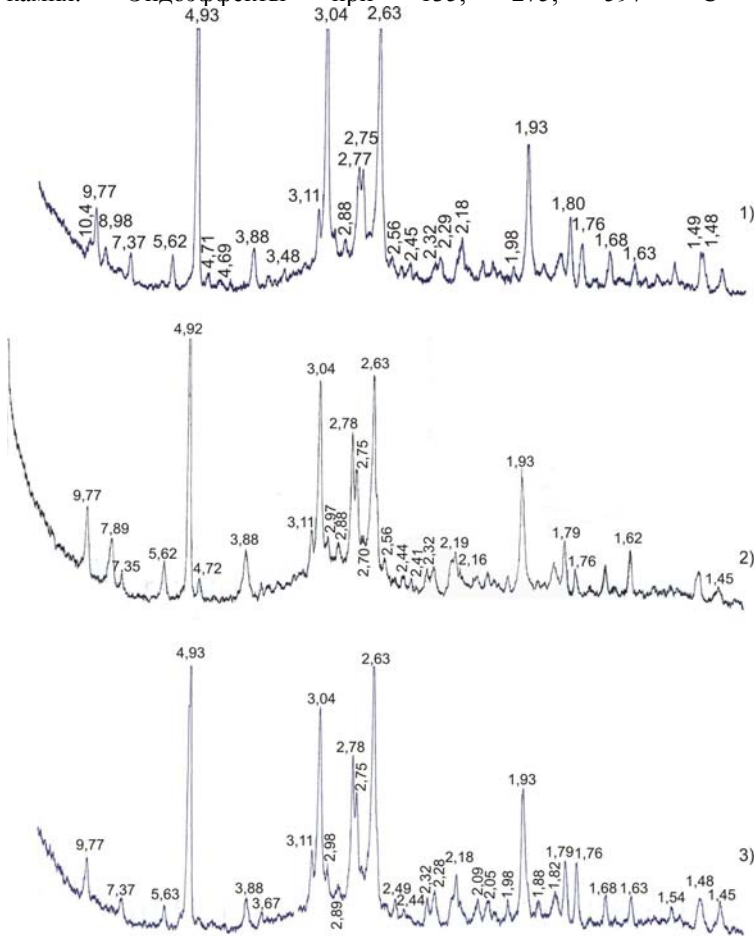


Рисунок 2 – Рентгенограммы цементного камня, исходного (№ 3) и обработанного раствором хлорида кальция CaCl_2 (№ 2), нитрата натрия NaNO_3 после предварительного твердения в течение 3 месяцев. Межплоскостные расстояния в 10^{-10} м

ступенчатую дегидратацию гидронитроалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, образовавшегося в результате реакции между гидроалюминатом кальция, гидроксидом кальция и нитратом натрия. Уменьшается площадь эндозффекта при 486 °С, отражающего дегидрата-

цию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, об этом свидетельствует и уменьшение потери массы на данном эффекте с 3,01 % до 2,27 %.

В затвердевшем цементном камне, пропитанном раствором хлорида кальция CaCl_2 , как показывают данные РФА, появляется фаза моногидрохлорида алюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (d , 10^{-10}м : 7,89; 2,7; 2,56; 2,32). Также на термограммах эндоэффекты при 179 и 323 °С отражают дегидратацию гидромонохлорида алюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: экзоэффект при 600 °С указывает на его разложение, а эндоэффект при 827°С – на плавление. На рентгенограмме фиксируются дифракционные эффекты, соответствующие межплоскостным расстояниям высокоосновной формы оксихлорида кальция $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: (3,29; 2,7; 2,56; 2,41; 2,16; 1,62)· 10^{-10}м . На термограммах имеются эндотермические эффекты: при температурах 140 и 490 °С, указывающие на последовательную дегидратацию гидроксохлорида и гидроксида кальция. Добавка хлорида кальция способствует увеличению в образцах количества высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция ГСАК-3 (d , 10^{-10}м : 9,77; 5,62; 3,88; 3,6; 3,48; 2,56) по сравнению с необработанным цементным камнем. Вместе с этим цементный камень с CaCl_2 отличается от контрольного цементного состава снижением содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d , 10^{-10}м : 4,93; 3,11; 2,63; 1,93).

При обработке цементного камня раствором сульфата натрия Na_2SO_4 , в результате обменной реакции последнего с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется дополнительное количество гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что приводит к увеличению количества этtringита ГСАК-3 (d , 10^{-10}м : 9,77; 5,62; 3,88; 3,60; 3,24; 2,56). Данные ДТА также отражают повышение количества ГСАК-3: увеличивается потеря массы эндоэффекта при 141 °С. Вместе с этим уменьшается интенсивность линий гексагональных гидроалюминатов кальция состава $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$ (d , 10^{-10}м : 2,49; 2,32; 2,18; 1,98; 1,88; 1,76), а также гидросиликатов кальция С-S-H (I и II) (d , 10^{-10}м : 2,1; 1,83; 1,63; 1,54). Наличие Na_2SO_4 уменьшает содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Площадь эндоэффекта при 500 °С уменьшается, как и потеря массы, которая снижается в сравнении с контрольным значением на данном эффекте с 3,01 % до 2,68 %.

В системе цемент – сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ происходит дополнительное образование этtringита. Об этом свидетельствует увеличение количества и интенсивности линий с межплоскостными расстояниями (9,77; 5,62; 4,69; 3,88; 3,24; 2,706; 2,56; 2,206; 2,151)· 10^{-10}м . Анализ кривых комплексных термограмм в сравнении с термограммами необработанного цементного камня показывает значительное увеличение эндоэффекта в области низких температур, что свидетельствует о присутствии в камне большего количества этtringитоподобной фазы AFt (145 °С). Также среди продуктов гидратации появляется четырехкальциевый монокарбонатный гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с дифракционными отражениями (7,63; 3,46; 2,45; 2,417; 2,18; 1,66)· 10^{-10}м и эндоэффектами при 145 °С, 227 °С (3 месяца) и 145 °С, 237 °С (6 месяцев), которые соответствуют ступен-

чатой дегидратации этого соединения. Уменьшение эндоэффектов в области температур 749 - 775 °С отражает снижение содержания гидросиликата кальция (CSH (II)).

Увеличение интенсивности линий ГСАК-3 (d , 10^{-10} м: 9,77; 3,88; 3,59; 3,24; 2,56) отмечено и на рентгенограммах образцов, обработанных раствором формиата натрия HCOONa . Дифференциально-термический анализ подтверждает результаты РФА цементного камня, обработанного раствором формиата натрия HCOONa . Наличие большего количества гидросульфатоалюминатов с эффектом в области 110 °С отражает значительное увеличение потери массы на данном эффекте до 10,19 % (3 месяца). Данные эндоэффекты связаны так же с удалением адсорбированной воды из гидросиликатов кальция. Вместе с этим уменьшается содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, о чем свидетельствует уменьшение потери массы при 480 °С.

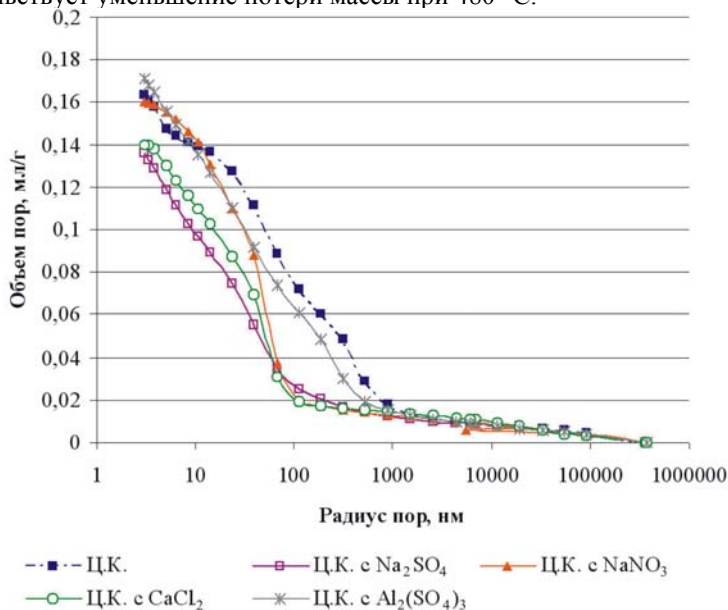


Рисунок 3 – Изменение объема пор в цементном камне в образцах, обработанных растворами солей CaCl_2 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ после предварительного твердения в течение 3 месяцев при нормальных условиях

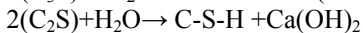
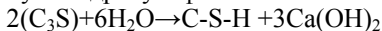
Согласно данным порометрии, суммарная пористость образцов, обработанных растворами солей, уменьшается. При этом наблюдается существенное сокращение пор размером $10^3 > r > 10^2$ нм, то есть пор капиллярного характера, располагающихся между мало гидратированными частицами цемента, а также в массе кристаллизующихся новообразований. Объем пор радиусом 100 – 1000 нм уменьшается на 60 - 65 %. Заметно снижение (на

30 - 40 %) количества микропор радиусом $100 > r > 10$ нм, возникающих между отдельными кристаллами гидратов и их сростками в массе новообразований.

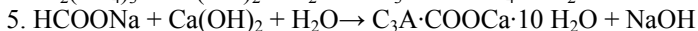
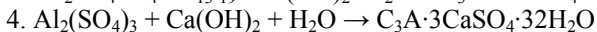
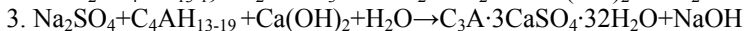
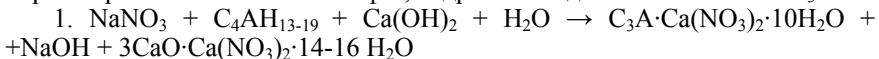
Уплотнение структуры цементного камня в бетоне при пропитке его растворами солей проникающей гидроизоляции происходит из-за синтеза дополнительного количества различных фаз. В результате чего снижается размер и объем пор.

Учитывая данные рентгенофазового и дифференциально-термического исследований, а также ртутной порометрии, нами предложен следующий **механизм действия солей проникающей гидроизоляции:**

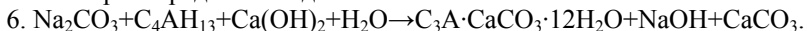
На первом этапе до обработки ПЦ-камня солями, взаимодействие портландцемента с водой происходит по известным схемам гидратации. Так, в результате взаимодействия алита и белита с водой образуется гель C-S-H и гидроксид кальция. Трехкальциевый алюминат при гидратации дает гидроалюминаты, а при наличии сульфата кальция в виде двуводного гипса образует гидросульфоалюминаты кальция.



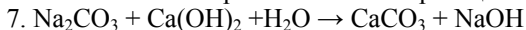
На втором этапе пропитка цементного камня растворами солей $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $HCOONa$, Na_2CO_3 , $CaCl_2$, приводит к взаимодействию их с составляющими цементного камня с образованием главным образом различных AFt и AFm фаз, гидроксо-соединений и/или $CaCO_3$:



Механизм действия карбоната натрия Na_2CO_3 можно представить, как его реакцию с гидроалюминатом кальция в присутствии гидроксида кальция с последующим образованием двух труднорастворимых продуктов, один из которых представлен двойной солью:



Также возможна простая обменная реакция :



AFt и AFm фазы, гидроксо-соединения, карбонат кальция кольматируют поры растворного камня. Вследствие этого процесса происходит уменьшение пористости и увеличение водонепроницаемости камня (рисунок 4).

Таким образом, соли непосредственно принимают участие в формировании дополнительной структуры цементного камня, откладываясь в виде кристаллов новообразований, кольматируя поры или «вписываясь» в

структуру материала наравне с другими фазами. AFt и AFm фазы, гидроксо-соединения, карбонат кальция уменьшают радиус капилляров, заполняя поровое пространство растворного камня.

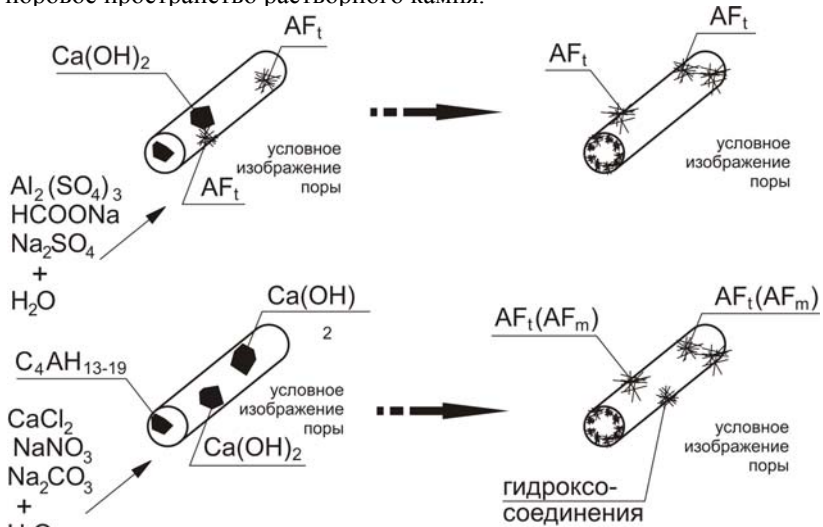


Рисунок 4 – Условное изображение синтеза новообразований в порах цементного камня в результате химических реакций, происходящих под воздействием солей проникающей гидроизоляции

В четвертой главе «Исследование влияния композиций проникающего действия на водонепроницаемость и долговечность цементного камня» приведены результаты исследований влияния проникающей гидроизоляции и пропиточных солевых растворов на эксплуатационные свойства цементных композитов.

Для выяснения влияния на водонепроницаемость различных компонентов солевой части композиции, исследования проводились по следующей схеме: образцы пропитывались растворами солей не в комплексе, а по одной поочередно.

В результате этого эксперимента было установлено, что все используемые пропиточные солевые растворы увеличивают водонепроницаемость цементного бетона к 28 суткам в 1,5 - 2,1 раза. Учитывая логику выявленного нами механизма влияния пропиточных солевых растворов на водонепроницаемость цементного камня, в ходе исследования были испытаны, не входящие в составы известных патентованных композиций проникающей гидроизоляции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и HCOONa . Растворы этих солей согласно данным РФА и ДТА способны дополнительно синтезировать AFt и AFm – фазы, кольтматировать поры и, значит, повышать водонепроницаемость.

Из рисунка 5, а также с учетом ранее опубликованных данных [2] видно, что одноименные натриевые соли имеют преимущества по сравнению с кальциевыми. Это объясняется тем, что при использовании натриевых солей в химические реакции вовлекается портландит цементного камня, доля которого может составлять 15 - 20 %, а реакции с участием

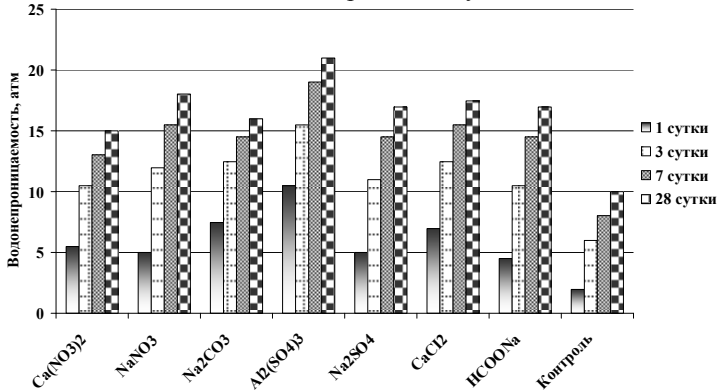


Рисунок 5 – Водонепроницаемость цементно-песчаного раствора при обработке поверхности образцов растворами солей

кальциевых солей (за исключением гидроксо-соединений) возможны только при наличии свободных гидроалюминатов камня, которых не так много. Хорошим реагентом для этих целей является $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, т.к. для образования дополнительного количества AFt фазы требуется только портландит.

В таблице 2 отражены оптимальные значения расхода солей.

Таблица – 2 Оптимальное значение соли при обработке бетонов для повышения водонепроницаемости

Добавка	Количество соли, в % от массы цемента	Водонепроницаемость бетона, обработанного раствором соли, в 28 суток, атм
NaNO_3	4,5	18
CaCl_2	3	17,5
Na_2SO_4	3	17
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3	21
HCOONa	4,5	17
Na_2CO_3	4,5	16
Контроль		10

Контролируя поровую структуру цементного камня, можно повышать не только показатель водонепроницаемости, но морозостойкости и атмосферостойкости.

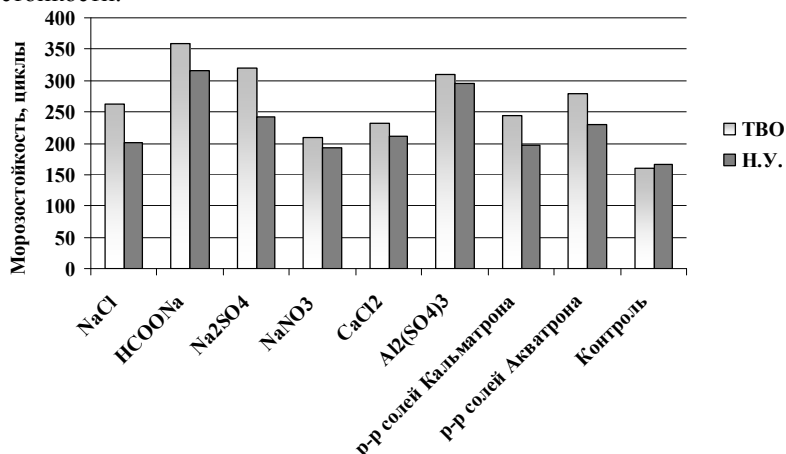


Рисунок 6 – Морозостойкость бетона, прошедшего тепло-влажностную обработку (ТВО) или твердевшего в нормальных условиях (Н.У.) и обработанного растворами солей

Оценка морозостойкости проникающей гидроизоляции проводилась посредством испытания бетонных образцов-кубов из тяжелого бетона класса прочности B22,5, пропитанных растворами солей при следующем расходе солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3%, Na_2SO_4 – 3 %, NaCl – 4,5%, CaCl_2 – 3 %, HCOONa – 4,5% от массы цемента.

По данным рисунка 6 видно, что пропитка бетона всеми использованными солями увеличивает морозостойкость после ТВО по сравнению с контролем на 35 - 130 % и после нормального твердения – от 15 до 90 %. При этом образцы, обработанные полным комплексом солей проникающей гидроизоляции и отдельными солями после ТВО, показали результаты по морозостойкости выше, чем образцы, обработанные после 28-ми суток нормального твердения. Как известно, образцы прошедшие ТВО имеют более высокую пористость, чем образцы, твердевшие в нормальных условиях, и значит эффект от пропитки такого бетона – выше. Данные соли взаимодействуют с продуктами гидратации клинкерных минералов, образуют новые соединения и уплотняют цементный камень.

Также мелкозернистый бетон был испытан **на атмосферостойкость**. Как видно из таблицы 3 пропитка цементосодержащих образцов растворами солей из составов проникающей гидроизоляции с расходом: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3%, Na_2SO_4 – 3 %, CaCl_2 – 3 %, NaNO_3 – 4,5%, HCOONa – 4,5% от массы цемента - показывает несколько более высокую атмосферостойкость, по

сравнению с контрольным бессолевым составом.

При многократном высушивании и увлажнении цементного камня постепенно накапливаются остаточные деформации, расшатывается структура, увеличивается пористость и объем, что характеризуется снижением прочности и других свойств камня.

Таблица – 3 Атмосферостойкость мелкозернистого бетона нормального твердения, пропитанного растворами солей, после 50 циклов попеременного замачивания и высушивания

Состав	Изменение прочности образцов через 50 циклов, %
Контроль	-14%
Na_2SO_4	0%
CaCl_2	+7%
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0%
NaNO_3	+7%
HCOONa	+14%

При замачивании образцов происходит удаление наиболее легко растворимой фазы цементного камня - портландита, что тоже сопровождается нарушением структуры и уменьшением плотности и прочности бетона.

Применение пропиточных солевых растворов позволяет увеличить атмосферостойкость бетона, в результате связывания гидроксида кальция в труднорастворимые соединения, а также повышения плотности камня.

Также нами было рассмотрено влияние проникающей гидроизоляции на **стойкость бетона против коррозии выщелачивания** [1]. Не смотря на наличие легко растворимых солей при пропитке бетона, его коэффициент стойкости возрастает от 70 % (бездобавочный бетон) до 97 % у бетона, оштукатуренного полным составом гидроизоляции, включающим наряду с солями и цемент.

В пятой главе рассмотрены результаты внедрения в производство сухой гидроизоляционной смеси.

Для промышленного внедрения была разработана ремонтная сухая смесь, включающая наряду с суперпластификатором, редиспергируемыми полимерами и соли проникающей гидроизоляции для обеспечения комплекса свойств, таких как водонепроницаемость, морозостойкость, коррозионная стойкость. Такие композиции позволили получить высокие характеристики ремонтного состава:

- | | |
|---|------------|
| – адгезия | – 0,6 МПа; |
| – прочность на отрыв в 28 суток не менее | – 1,2 МПа; |
| – прочность на сжатие в 28 суток не менее | – 40 МПа; |
| – прочность на изгиб в 28 суток не менее | – 4 МПа; |

- водонепроницаемость не менее – 1,5 МПа (15 атм.);
- морозостойкость, циклы не менее – 250.

Разработанная композиция в течение последних 3 лет применяется для ремонта различных железобетонных конструкций, в том числе водопропускных систем, блоков разделительных полос, мостовых сооружений федеральной автодороги М52 в Новоалтайском ДСУ-7 в объеме 30 - 40 тонн в год за летний ремонтный период. Настоящая сухая смесь по характеристикам не уступает зарубежной композиции «ЕМАСО», но дешевле последней в 2 - 3 раза.

Ремонтную смесь производит ООО «Завод сухих строительных смесей ДЮНА» согласно рекомендациям, разработанным кафедрой строительных материалов АлтГТУ им. И.И. Ползунова при участии автора.

ВЫВОДЫ

1. При пропитке предварительно длительно твердевшего цементного камня растворами солей-электролитов происходит их взаимодействие с продуктами гидратации цемента по реакциям присоединения и/или обмена с образованием главным образом соответствующих AFt, AFm фаз, гидроксо-соединений и карбоната кальция. Оптимальными видами солей являются натриевые соли, обеспечивающие взаимодействие с гидроалюминатами и портландитом цементного камня.

2. Обработка твердевшего цементного камня пропиточными солевыми растворами приводит к уменьшению на 60 - 65 % объема пор радиусом 100 - 1000 нм, то есть пор капиллярного характера, располагающихся между мало гидратированными частицами цемента, а также в массе кристаллизующихся новообразований. Также значительно снижается (на 30-40 %) количество микропор радиусом $100 > r > 10$ нм, возникающих между отдельными частицами гидратов и их сростками в массе новообразований. Наиболее эффективно пористость снижают нитрат натрия, сульфат натрия.

3. Благоприятное изменение микроструктуры и пористости при пропитке затвердевших бетонов солями проникающей гидроизоляции приводит к улучшению всего комплекса их эксплуатационных свойств: в 1,5 - 2,1 раза возрастает водонепроницаемость, на 15 - 130 % увеличивается морозостойкость, на 5 - 35 % растет атмосферостойкость, коэффициент стойкости при коррозии выщелачивания повышается до 0,97.

4. Разработана сухая смесь для ремонта бетонных и железобетонных конструкций, включающая соли проникающей гидроизоляции для обеспечения комплекса свойств, таких как водонепроницаемость, морозостойкость, коррозионная стойкость. Смесь используется дорожными строителями в количестве 30 - 40 тонн в год.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бровкина Н.Г. Влияние солей проникающей гидроизоляции на фазовый состав и пористость цементного камня / Н.Г. Бровкина, Г.И. Овчаренко, В.Г. Быков, М.П. Изосимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2010. – С. 19 – 21.
2. Овчаренко Г.И. Роль солей в составах гидроизоляции проникающего действия для бетонов / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, В.Г. Быков, М.П. Изосимов // Известия вузов. Строительство. – 2010. – С. 28 – 34.
3. Овчаренко Г.И. Улучшение эксплуатационных свойств бетона путем создания в нанопористости дополнительных соединений / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, К.С. Горн, Д.И. Янушкевич // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. - 2010. – № 2. - С. 1-5.
4. Бровкина Н.Г. Повышение морозостойкости цементных бетонов пропиткой солями / Н.Г. Бровкина, Б.И. Верченко, К.С. Горн // Ползуновский вестник. - 2012. – № 1. - С. 32-35.
5. Овчаренко Г.И. Особенности коррозии выщелачивания в современных бетонах / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, О.С. Носкова, [и др.] // Технологии бетонов. – 2008. - №3. - С. 62-63.
6. Овчаренко Г.И. Исследования гидроизоляционных систем проникающего действия / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, Е.П. Потапова, [и др.] // Кровельные и изоляционные материалы. – 2008. - №6. - С. 34-36.
7. Овчаренко Г.И. Свойства гидроизоляционных систем проникающего действия / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, Е.П. Потапова, [и др.] // Материалы международного конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». - Воронеж, 2008. – Т.1. Книга 2. – С. 362 – 368.
8. Овчаренко Г.И. Сравнительные исследования гидроизоляционных систем проникающего действия / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, Е.П. Потапова, А.В. Чуева // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке». – М.: 2008. – С. 46 – 48.
9. Овчаренко Г.И. Формирование фазового состава цементного камня в присутствии некоторых солей проникающей гидроизоляции / Г.И. Овчаренко, **Н.Г. Бровкина**, К.С. Вагапова, [и др.] // Сборник докладов 3-го (XI) междунар. совещ. по химии и технологии цемента. – М.: 2009. – С. 41 – 44.

Подписано в печать 25.04.2012 . Формат 60х84 1/16.
Печать – цифровая. Усл.п.л. 1,16.
Тираж 100 экз. Заказ 2012 - 266

Отпечатано в типографии АлтГТУ,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.: (8–3852) 29–09–48

Лицензия на полиграфическую деятельность
ПЛД №28–35 от 15.07.97 г.