ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ПРОНИКАЮЩЕЙ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПОРИСТОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Н.Г. Бровкина, Г.И. Овчаренко, В.Г. Быков, М.П. Изосимов

INFLUENCE OF PENETRATING WATERPROOFING SALTS ON THE PHASE COMPOSITION AND SPONDINESS OF CEMENT STONE

N.G. Brovkina, G.I. Ovcharenko, V.G. Bykov, M.P. Izosimov

С помощью рентгенофазового, дифференциально-термического анализов и порометрии рассматривается влияние солей проникающей гидроизоляции на фазовый состав и пористость цементного камня.

Ключевые слова: гидроизоляция проникающего действия, фазообразование, пористость цементного камня.

Using the X-ray phase analysis, differential thermal analysis and porometry the influence of the penetrating waterproofing salts on the phase composition and spondiness of cement stone are analyzed.

Keywords: penetrating waterproofing, phase formation, cement stone spondiness.

В настоящее время в строительстве применяется большое количество гидроизоляционных материалов, различных по механизму действия. Особый класс представляет так называемая гидроизоляция проникающего действия, при использовании которой водонепроницаемость бетона достигается не только за счет дополнительного защитного покрытия из цементного камня или раствора на его поверхности, но и в результате уплотнения его внутренней структуры.

Гидроизоляционные композиции проникающего действия в своем составе, как правило, содержат цемент, песок и комплекс солей. Исследование данных композиций позволило установить, что основную долю в повышение водонепроницаемости бетона вносит солевая составляющая композиции. Так, при обработке комплексом солей водонепроницаемость контрольного образца увеличивается на 78 %, а при использовании твердой нерастворимой гидроизоляционной части («песок + цемент») - на 43 % от значения водонепроницаемости образца, обработанного полным составом проникающей гидроизоляции (рис. 1). Полученные результаты подтверждают эффективность химических добавок в гидроизоляционных составах. Поэтому в дальнейшем мы исследовали влияние только солевой составляющей на фазовый состав и пористость цементного камня.

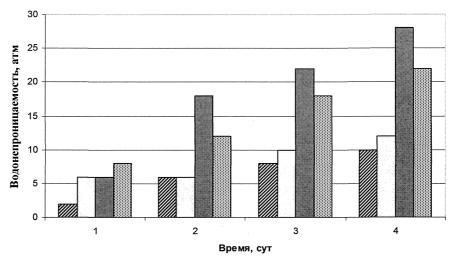
Для выявления механизма формирования фазового состава цементного камня в присутствии солей проникающей гидроизоляции были проведены рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический анализы (ДТА), а также ртутная порометрия контрольного бессолевого цементного камня и цементного камня, обработанного отдель-

но хлоридом кальция, нитратом натрия, сульфатом натрия, а также сульфатом алюминия, не входящим в известные составы проникающей гидроизоляции [1]. Образцы пропитывали растворами солей после твердения камня в течение 3 месяцев. В качестве контрольного образца рассматривался цементный камень на основе портландцемента ПЦ 500-Д0 Искитимского цементного завода.

РФА (рис. 2) показывает, что пропитка камня нитратом натрия $\mathrm{NaN0}_3$ приводит к более активному образованию эттрингита (AFt) и моногидросульфоалюмината кальция (AFm). Об этом свидетельствует повышение интенсивности линий с межплоскостными расстояниями 9,77; 5,62; 4,69; 3,88; 3,48 Åдоя AFt и 8,98; 4,71; 2,88; 2,45; 1,80; 1,63 Å для AFm [2].

Заметно снижение количества Ca(OH), (din, Å: 4,93; 2,63; 1,93). Кривые комплексных термограмм цементного камня, обработанного NaNO₃ (рис. 3), также показывают большее количество гидросульфоалюминатов AFt и AFm фаз в области 135 и 199 °С в сравнении с термограммами цементного камня без добавок. Эндоэффекты при 135,275, 597 °C отражают ступенчатую дегидратацию гидронитроалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O_3$ образовавшегося в результате реакции между гидроалюминатом кальция, гидроксидом кальция и нитратом натрия [3]. Уменьшается площадь эндоэффекта при 486 °C, отражающего дегидратацию Са(ОН),, об этом свидетельствует и уменьшение потери массы при данном эффекте с 3,01 % до 2,27 %.

На рентгенограммах цементного камня, пропитанного раствором хлорида кальция CaCl₂, появляются новые фазы: моногидрохлорид алю-



🗷 Контроль 🗆 Растворная часть (П+ПЦ) 🔳 Кальматрон 🖾 Раствор солей Кальматрона

Рис. 1. Водонепроницаемость цементно-песчаного раствора при обработке его композицией-аналогом «Кальматрона» и его составными частями: 1 – 1 сутки; 2 – 3 сутки; 3 – 7 сутки; 4 – 28 сутки

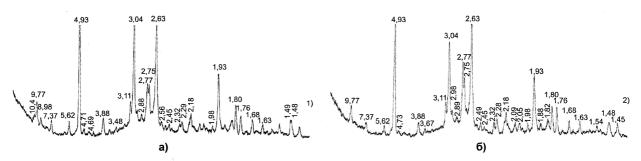


Рис. 2. Рентгенограммы цементного камня, исходного (б) и обработанного раствором нитрата натрия NaNO₃ (а) после предварительного твердения в течение 3 месяцев

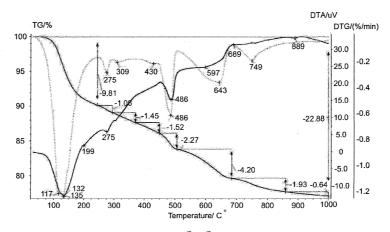


Рис. 3. Дериватограмма цементного камня, обработанного раствором нитрата натрия NaNO₃, после предварительного твердения в течение 3 месяцев

мината кальция $3\text{CaO·Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (d/n, Å: 7,89; 2,7; 2,56; 2,32) и высокоосновная форма оксихлорида кальция $3\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (d/n, Å: 2,71; 2,56; 2,41; 2,16) [3]. Добавка $\text{CaCl}_2\cdot \text{пособст-}$ вует увеличению в образцах количества высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция ГСАK-3 (d/n, Å: 9,77; 5,62; 3,88; 2,56). Вместе с этим цементный камень с CaCl_2 отличается от контрольного цементного состава сниженным содер-

жанием Ca(OH)₂ (d/n, Å: 4,93; 3,11; 2,63; 1,93). Данные РФА подтверждает дифференциальнотермическое исследование. Наличие эндоэффекта при 323 °C свидетельствует о том, что обработка цементного камня раствором CaCl₂ приводит к образованию 3CaO•Al₂O₃•CaCl₂•10H₂O [3]. Анализ кривых дериватограмм показывает большее количество гидросульфоалюминатов кальция в области 140 °C. Сокращается площадь эндоэффекта при

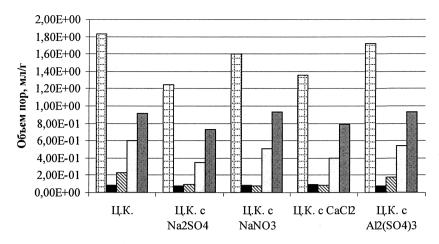


Рис. 4. Распределение пор по размерам в образцах цементного камня, обработанных растворами солей Na₂SO₄, NaNO₃, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃

490 °C, что свидетельствует об уменьшении содержания Ca(OH),.

При обработке цементного камня раствором сульфата натрия Na_2SO_4 , в результате обменной реакции последнего с $Ca(OH)_2$ образуется дополнительное количество гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, что приводит к увеличению содержания эттрингита (din, Å: 9,77; 5,62; 3,88; 3,60). Повышение количества ГСАК-3 отражают и данные ДТА: увеличивается площадь и потеря массы эндоэффекта при 141 °C. Наличие Na_2SO_4 уменьшает содержание $Ca(OH)_2$. Площадь эндоэффекта при 500 °C уменьшается, как и потеря массы, которая снижается в сравнении с контрольным значением на данном эффекте с 3,01% до 2,68%.

Также РФА фиксирует дополнительное образование эттрингита с межплоскостными расстояниями 9,77; 5,62; 3,88; 4,69; 2,56 Å при обработке цементных образцов раствором сульфата алюминия $A1_{1}(S0_{4})$, [1].

Данные РФА и ДТА свидетельствуют о том, что пропитка цементного камня растворами солей $CaC1_2$, $NaN0_3$, Na_2S0_4 , а также $Al_2(S0_4)_3$ приводит к их взаимодействию с составляющими цементного камня с образованием, главным образом, различных AFt и AFm фаз:

- 1) $Al_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O;$
- 2) $C_4AH_{13-19} + CaCl_2 + H_2O \rightarrow$
 - \rightarrow C₃A·CaCl₂·10H₂O + Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O;
- 3) $C_4AH_{13-19} + NaNO_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$
 - \rightarrow C₃A·Ca(NO₃)₂·10H₂O+NaOH;
- 4) $C_4AH_{13-19} + Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$
 - \rightarrow C₃A·3CaSO₄·32H₂O+NaOH.

Наличие дополнительных новообразований в уже затвердевшем камне должно снижать его по-

ристость. Для подтверждения этого был проведен анализ ртутной порометрии образцов, пропитанных указанными выше солями. Согласно данным порометрии (рис. 4), суммарная пористость образцов, обработанных растворами солей, уменьшается. При этом происходит существенное сокращение количества пор размером $10^4 > r2 > 10^3$ Å, пор капиллярного характера, располагающихся между малогидратированными частицами цемента, а также в массе кристаллизующихся новообразований. Объем пор радиусом 1000 Å (100 hm) - 10000 Å (1000 hm) уменьшается до 60-65%. Заметно снижение (до 40%) микропор $10^3 > r3 > 10^2$ Å, возникающих между отдельными кристаллами гидратов и их сростками в массе новообразований.

Таким образом, уплотнение структуры цементного камня в бетоне при пропитке его растворами солей проникающей гидроизоляции происходит из-за обменных реакций с образованиеми большего количества AFt и AFm фаз. При их образовании снижается размер и объем пор, что приводит к увеличению водонепроницаемости цементного камня.

Литература

- 1. Овчаренко, Г. И. Исследования гидроизоляционных систем проникающего действия / Г. И. Овчаренко, ИГ. Бровкина // Кровельные и изоляционные материалы. 2008. N6. С. 34—36.
- 2. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ /В.С. Горшков, В.В. Тимашев, ВТ. Савельев. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.
- 3. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. М; Стройиздат, 1989. 188 с.

Поступила в редакцию 17 февраля 2010 г.