

УДК 691.175:666.96+541.1

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОСОЧЕННЯ БЕТОНУ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНИМИ РОЗЧИНАМИ ПРОНИКНОЇ ДІЇ

Д-р техн. наук. К. К. Пушкарьова, канд. техн. наук К. В. Савченко

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОПИТКИ БЕТОНА ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫМИ РАСТВОРАМИ ПРОНИКАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Д-р техн. наук Е. К. Пушкарева, канд. техн. наук Е. В. Савченко

RESEARCH MECHANISM OF IMPREGNATION FOR CONCRETE WITH WATERPROOFING MORTARS OF PENETRATING ACTION

DSc. K. K. Pushkarova, Ph.D. K. V. Savchenko

У статті досліджено механізм просочення бетону гідроізоляційними розчинами проникної дії на основі портландцементу, доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту і солей-електролітів.

Величину глибини проникнення гідроізоляційного розчину в структуру бетону було визначено різними методами: введенням до складу гідроізоляційної суміші органічних барвників (розчину таніну) і розчину чорнила або обробкою зрізу зразків (з нанесеним гідроізоляційним покриттям) спиртовим розчином фенолфталеїну.

***Ключові слова:** гідроізоляційні розчини, портландцемент, доменний гранульований шлак, природний цеоліт, солі-електроліти.*

В статье исследован механизм пропитки бетона гидроизоляционными растворами проникающего действия на основе портландцемента, доменного гранулированного шлака, природного цеолита и солей-электролитов.

Глубину проникновения гидроизоляционного раствора в структуру бетона было определено различными методами: введением в состав гидроизоляционной смеси органических красителей (раствора танина) и раствора чернил или обработкой среза образцов (с нанесенным гидроизоляционным покрытием) спиртовым раствором фенолфталеина.

***Ключевые слова:** гидроизоляционные растворы, портландцемент, доменный гранулированный шлак, природный цеолит, соли-электролиты.*

This article deals with the mechanism of impregnation for concrete with waterproofing mortars of penetrating action based on portland cement, granulated blast furnace slag, natural zeolite and salts electrolytes.

The depth of penetration of the waterproofing solution into the concrete structure has been defined in different ways: the introduction of the waterproofing mixture of organic dyes (tannin solution) and a solution of ink or processing of the slice samples with applied waterproofing coating with an alcoholic solution of phenolphthalein.

Mediated by the fact of penetration of waterproofing material to the concrete structure was confirmed by composition of the new formation, which were recorded using a physical-chemical analysis methods (DTA, XRD and electron microscopy) on samples coated with waterproofing mortars which have hardened over 1 and 3 years.

It is proved that the degree of impregnation for concrete structures with waterproofing mortars of penetrating action can be controlled by changing the color of the indicator depending on the pH of the solution of salts-electrolytes.

***Keywords:** waterproofing mortars, portland cement, granulated blast furnace slag, natural zeolite, salts electrolytes.*

Вступ. Група матеріалів проникної дії належить до матеріалів нового покоління. Батьківщиною проникної гідроізоляції (пенетрації) є Данія, де наприкінці 40-х років ХХ століття відомою фірмою Vandex був отриманий перший однойменний матеріал [1].

В Україні матеріали, здатні до пенетрації, з'явилися на ринку в середині 90-х років ХХ ст. Сьогодні в Україні представлені такі матеріали проникної дії, як CeresitCR66 (HenkelBautechnik, Україна), SikaTop®Seal-107(Sika, Україна), Акватрон (Україна), Віатрон (Україна), AquamatPenetrat (Isomat, Грузія), MaxsealSuper (Drizogo, Іспанія), Milenium (Satecma, Іспанія), Хурех (Канада), Пенетрон (Росія), Кальматрон (Росія), Лахта (Росія) [2].

Матеріали проникної дії – це сухі суміші на основі портландцементу, кварцового піску та активних мінеральних добавок. У якості добавок, які обумовлюють проникну дію, використовують мікрокремнезем, оксид алюмінію, карбонати, сульфати, нітрати і оксалати лужних металів, сульфоалюмінати кальцію та інші сполуки, здатні під впливом води зв'язувати вільне вапно в нерозчинні гідросилікати, гідроалюмінати і гідросульфоалюмінати кальцію, що кольматують капілярно-пористу структуру бетону [3].

Активні компоненти, які входять до складу гідроізоляції, обумовлюють каталітичну реакцію, у результаті якої в порах і капілярах бетону синтезуються розгалужені ниткоподібні кристалічні утворення з дуже дрібними порами. При цьому структура бетону ущільнюється у

всіх напрямках, запобігаючи проникненню води або іншої рідини. Заповнені нерозчинними кристалами пори, капіляри і мікротріщини не пропускають воду, оскільки в дію вступають сили поверхневого натягу. Сітка кристалів запобігає фільтрації води, навіть при наявності високого гідростатичного тиску, але сам бетон зберігає свою паропроникність [4].

Обов'язковою умовою роботи проникної гідроізоляції є наявність вологи для формування кристалічних новоутворень. Тому вологий або «молодий» бетон – ідеальна основа для обробки проникними гідроізоляційними матеріалами [5].

Мета роботи. Метою роботи було дослідження гідроізоляційних розчинів проникної дії на основі портландцементу, модифікованого комплексною мінеральною добавкою, яка включає доменний гранульований шлак, природний цеоліт і солі-електроліти, що дозволяє отримувати гідроізоляційні покриття з покращеними експлуатаційними характеристиками для захисту бетонних і залізобетонних споруд.

Сировинні матеріали. Як вихідні компоненти гідроізоляційного розчину проникної дії використовували портландцемент марки ПЦ-І М 500, доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату, природний цеоліт (клинотилоліт) Сокирницького родовища різного ступеня аморфізації структури, кварцовий пісок (фракція >0,63) і добавки-електроліти.

Методи дослідження. Для визначення величини проникнення гідроізоляційного матеріалу були виготовлені зразки дрібнозернистого бетону розміром 16×16×4 см із цементно-піщаного розчину, які витримували протягом 28 діб. Після цього на торець наносили досліджувані покриття, які витримували ще 7 діб у воді та розрізали за допомогою пилки.

Величину глибини проникнення гідроізоляційного розчину в структуру бетону було досліджено різними методами:

введенням до складу гідроізоляційної суміші органічних барвників (розчину таніну) і розчину чорнила або обробкою зрізу зразків з нанесеним гідроізоляційним покриттям спиртовим розчином фенолфталеїну.

Опосередкований факт проникнення гідроізоляційного матеріалу в структуру бетону підтверджували складом новоутворень, що були зафіксовані за допомогою фізико-хімічних методів аналізу (ДТА, РФА та електронної мікроскопії), на зразках з нанесеними покриттями, що тверділи протягом 1 та 3 років.

Результати проведених досліджень. Для прогнозу довговічності розроблених складів гідроізоляційних покриттів за допомогою електронної растрової мікроскопії було досліджено контактну зону „гідроізоляційне покриття – основа” на зразках, що тверділи 1 рік (рис. 1) і 3 роки (рис. 2).

Як показали результати робіт [6, 7], введення солей не тільки сприяє прискореному утворенню кристалогідратних сполук, але й ініціює направлену кристалізацію низькоосновних гідросилікатів кальцію С-S-H. Відбувається зменшення макропор з одночасним збільшенням мікропор, що обумовлює формування більш однорідної, щільної структури цементного каменю.

Встановлено, що на зразках, отриманих з використанням в'язучих систем (рис. 1, а), які не містять солей-електролітів після 1 року твердіння, можна спостерігати чітку лінію контакту на границі „в'язуча речовина – заповнювач”. Введення солей-електролітів (рис. 1, б) призводить до стирання цієї лінії контакту та сприяє більш інтенсивному зрощуванню зерен заповнювача з цементним каменем, що супроводжується зниженням кількості макропор у структурі цементного каменю порівняно з бездобавочними системами. За результатами електронної мікроскопії (рис. 1, б) також можна простежити ступінь проникнення хімічно активної частини

гідроізоляційного матеріалу по капілярних тріщинах і порах цементного каменю і

визначити характер кристалічних новоутворень.

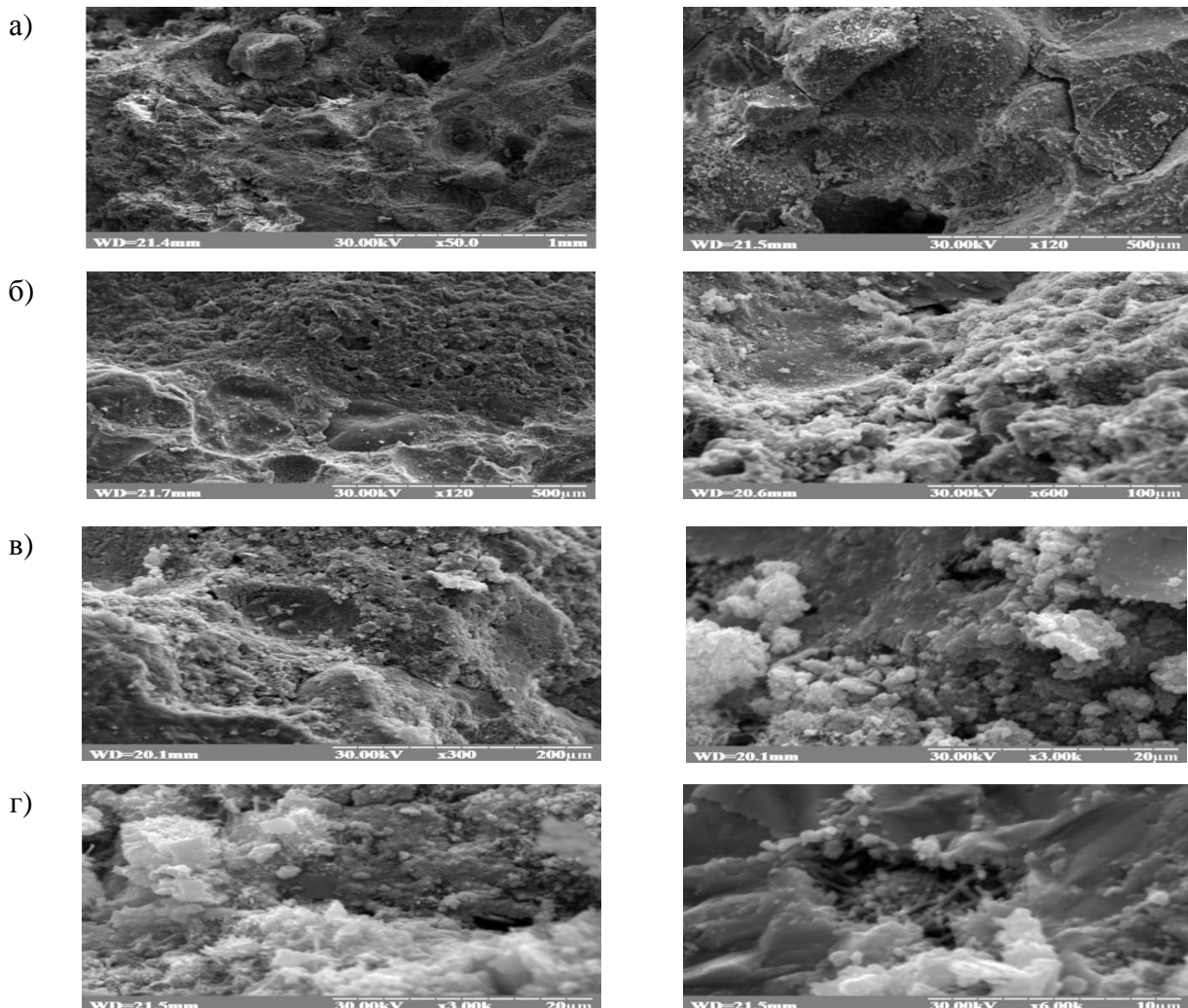


Рис. 1. Фотографії поверхні зламу зразків з дрібнозернистого бетону з нанесеним гідроізоляційним розчином на основі: портландцементу з добавкою доменного гранульованого шлаку та природного цеоліту (а); портландцементу з добавкою доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту і солей-електролітів (б); з нанесеним гідроізоляційним покриттям „Пенетрон” (в) і „Кальматрон” (г) після 1 року експлуатації

При дослідженні поверхні зламу зразків дрібнозернистого бетону з нанесеним гідроізоляційним розчином „Кальматрон” (рис. 1, г) видно, що в порах цементного каменю у складі продуктів твердіння утворилися нерозчинні кристало-хімічні голчасті кристали етрингіту і низькоосновні гідросилікатні фази.

Наявність у складі продуктів гідратації в'язучих систем на основі портландцементів з добавкою доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту (рис. 2, а), гідросилікатів кальцію CSH (I) і цеолітоподібних новоутворень типу анальциму, здатних до повного зрощування з утворенням тримірних структур,

обумовлює отримання високоміцного каменю [8]. За роботою [9], подібність кристалохімічних параметрів CSH (I) та анальциму є передумовою для появи значної кількості контактів зрощування між новоутвореннями та отримання щільної

структури з низькою пористістю, що має визначальний вплив на фізико-механічні властивості штучного каменю, у тому числі міцність, атмосферостійкість, водопоглинання тощо [10].

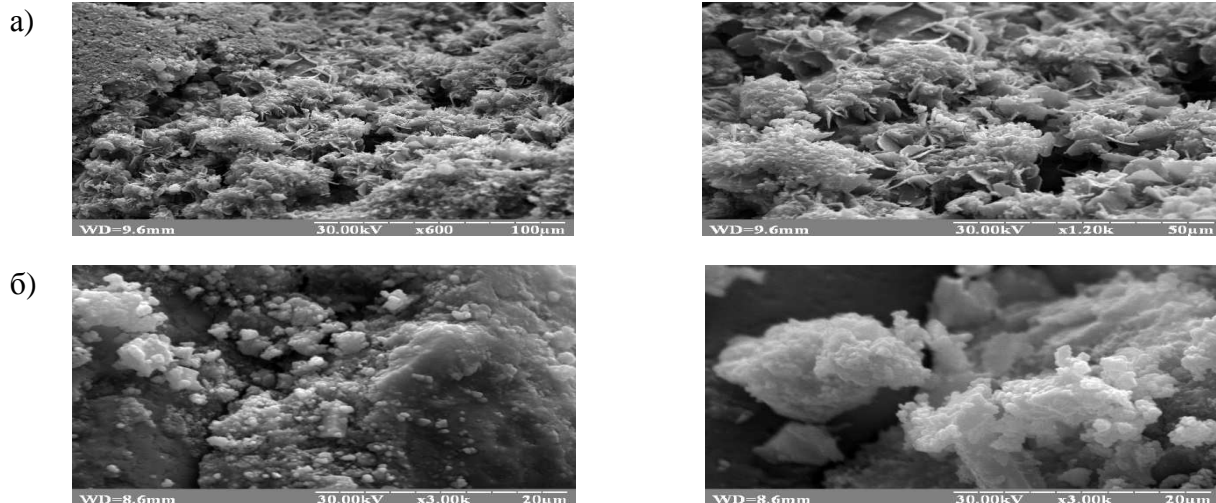


Рис. 2. Фотографії поверхні зламу штучного каменю після 3-х років твердіння, отриманого на основі: а – портландцементу з добавкою доменного гранульованого шлаку та природного цеоліту; б – портландцементу з добавкою доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту і солей-електролітів (фото зламу штучного каменю отримані за допомогою електронного мікроскопа РЕММА-102)

За даними растрової мікроскопії та результатів фізико-хімічного аналізу (рис. 2, б), з часом відбувається процес кристалізації цеолітоподібних новоутворень, подібних до нозеану $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Оскільки головною особливістю гідроізоляційних матеріалів проникної дії є механізм просочення активних складових у структуру бетону, то були проведені дослідження з метою наочно продемонструвати, як саме і наскільки глибоко компоненти розчину проникають у пори бетону. Опосередковано факт проникнення гідроізоляційного розчину в основу підтверджується складом новоутворень, що були зафіксовані за допомогою ДТА, РФА та електронної мікроскопії в різні строки твердіння (1 та 3

роки), і збереженістю в часі фізико-механічних та експлуатаційних характеристик покриттів.

Першою спробою показати ступінь проникнення гідроізоляційного розчину в основу було використання порошку люмінофору (світлонакопичувального пігменту), який має властивість випромінювати яскраве світіння в темряві під дією ультрафіолетових променів. Проте дослідження показали, що попри велику питому поверхню таких порошоків (20...35 мікрон) їхня низька розчинність у воді не дозволяє їм проникнути у структуру бетону разом з рідинною складовою гідроізоляційного матеріалу. Світіння порошку під дією ультрафіолету фіксувалося тільки в структурі самого покриття і на глибині 3...6 мм у розрізі бетонної основи.

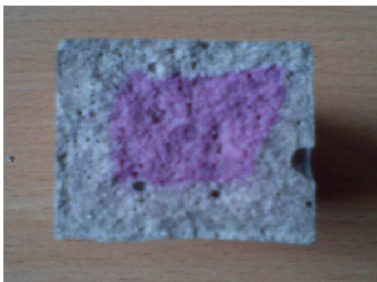
Інші намагання зафіксувати глибину проникнення розчинів у бетонну основу зводилися до додавання до складу гідроізоляційної суміші органічних барвників (розчину таніну) і розчину чорнила. На першу добу твердіння злам зразків повністю був забарвлений у зеленуватий і чорний колір відповідно. Проте через 2 доби після нанесення такого покриття колір забарвлення зламу зразків зникає, що пояснюється наявністю лужного середовища основи.

Оскільки продуктами реакції солей NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 зі складовими цементного каменю, крім AFt і AFm фаз і гідросилікатів, є ще й луги, як проміжний продукт реакцій, то наступною спробою показати ступінь проникнення гідроізоляційного розчину в основу було

використання зміни забарвлення індикатора залежно від рН розчину солей. Для визначення лужного середовища ($\text{pH} > 7$) було використано спиртовий розчин фенолфталеїну, який було нанесено на злам досліджуваних зразків.

З результатів проведених досліджень (рис. 3) видно, що зразки, не покриті гідроізоляційним розчином, характеризуються наявністю карбонізованих верхніх шарів (рис. 3, а), оскільки карбонат кальцію, утворений у результаті реакції $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з вуглекислим газом, не має лужної реакції і не забарвлюється, тоді як область некарбонізованої серцевини реагує на фенолфталеїн, забарвлюючись у малиновий колір, що можна пояснити наявністю незв'язаних лугів, у тому числі і $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

а)



б)



Рис. 3. Фотографії поверхні зламу зразків дрібнозернистого бетону, просочених розчином фенолфталеїну: а – без нанесення гідроізоляційного покриття; б – з нанесеним гідроізоляційним покриттям

У той же час злам зразків, покритих гідроізоляційним розчином (рис. 3, б), після обробки розчином фенолфталеїну, повністю забарвлюється по всій площі в насичений малиновий колір, що характеризує величину рН середовища

більше 10. Причому колір самого гідроізоляційного покриття (рис. 4) залишається без змін, що можна пояснити повним зв'язуванням зайвих лугів у системі природним цеолітом і склоподібною фазою шлаку.



Рис. 4. Фотографії поверхні зразка з дрібнозернистого бетону, покритого гідроізоляційним розчином проникної дії, а потім просоченого розчином фенолфталеїну

При обробці поверхні зламу спиртовим розчином фенолфталеїну зразків дрібнозернистого бетону, які були попередньо захищені гідроізоляційним розчином оптимального складу і «Пенетрон» (рис. 5, 1 та 2), видно, що вся площа зламу забарвлена в насичений малиновий колір, що характеризує досить високі значення рН утвореного середовища за рахунок реакцій взаємодії активних складових гідроізоляційних матеріалів і продуктів гідратації портландцементу основи, причому глибина проникнення активних складових покриттів складає 16 см. Для порівняння зразки без нанесеного покриття залишилися без зміни забарвлення (рис. 5, 4).

Оскільки у складі розробленого гідроізоляційного розчину є значна

кількість аніонів SO_4^{2-} , то постає питання, чи зв'язуються вони з часом у нерозчинні сполуки і чи не будуть причиною утворення вторинного еtringіту, який може спровокувати деструктивні процеси.

Тому наступним етапом роботи було дослідження наявності незв'язаних аніонів SO_4^{2-} у структурі основи зразків дрібнозернистого бетону та самого покриття за рахунок нанесення на поверхню зламу розчину BaCl_2 . Вибір даного розчину можна пояснити обмінною реакцією солей BaCl_2 та Na_2SO_4 з утворенням малорозчинного продукту, що видаляється з розчину у вигляді осаду BaSO_4 , який потім можна буде зафіксувати:

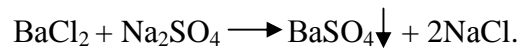


Рис. 5. Фотографії поверхні зламу зразків дрібнозернистого бетону, які після 7 діб твердіння були захищені покриттям розробленого складу (1), а потім оброблені спиртовим розчином фенолфталеїну; покриттям «Пенетрон» (2) з наступною обробкою розчином фенолфталеїну; покриттям розробленого складу (3) з наступною його обробкою розчином BaCl_2 ($\frac{1}{2}$ поверхні) і спиртовим розчином фенолфталеїну ($\frac{1}{2}$ поверхні); як аналог прийнято зразок без покриття (4) з нанесеним розчином фенолфталеїну

З результатів проведених досліджень видно, що на фотографіях поверхні зламу зразків, покритих розробленим гідроізоляційним розчином та оброблених розчином BaCl_2 ($\frac{1}{2}$ поверхні), не спостерігається

утворення білого нальоту у вигляді осаду (рис. 5, 3), що підтверджує припущення про досягнення оптимального співвідношення компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaNO}_3 = 4:5:1$, яке забезпечує зв'язування аніонних

комплексів у стабільні гідросульфоалюмінатні фази AFt та AFm, а також, імовірно, про певну кількість сульфатаніонів, що зв'язується гідросилікатною складовою або входить до складу цеолітоподібних неорганічних сполук (типу нозеану).

Висновки:

1. Розроблено принципи композиційної побудови гідроізоляційних розчинів проникної дії на основі портландцементу, солей електролітів і доведено, що для покращення їх характеристик і підвищення терміну використання необхідно:

- застосування солей-електролітів з оптимальним співвідношенням компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaNO}_3 = 4 : 5 : 1$, що забезпечує якісне просочування бетону та утворення кристалогідратних фаз AFt й

AFm у порах бетонної конструкції, що захищається;

- одночасне введення до портландцементу доменного гранульованого шлаку та природного цеоліту, причому доменний гранульований шлак сприяє зв'язуванню $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію, а природний цеоліт – оклюдуванню аніонів (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) у стабільні неорганічні комплекси та зв'язуванню розчинних солей і лугів (Na, K) у нерозчинні гідроалюмосилікати (анальцим, гмелініт, нозеан).

2. Досліджено механізм просочування гідроізоляційних матеріалів проникної дії в структуру бетону та доведено, що ступінь просочення можна контролювати шляхом зміни забарвлення індикатора залежно від pH розчину солей-електролітів.

Список використаних джерел

1. Сердюк, В. Р. Современные подходы к повышению водозащитных свойств цементных бетонов [Текст] / В. Р. Сердюк // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2012. – № 45. – С. 118-124.
2. Суханевич, М. В. Еластичні гідроізоляційні покриття на основі композиційних цементів [Текст] / М. В. Суханевич, А. Д. Зоріна, В. Протаковський // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2013. – № 48. – С. 83-88.
3. Саницький, М. А. Модифіковані композиційні цементы [Текст]: навч. посібник / М. А. Саницький, Х. С. Соболев, Т. Є. Марків. – Львів, 2010. – 130 с.
4. Кравченко, К. В. «Кальматрон» – необходимая и достаточная защита для бетона строительных конструкций [Текст] / К. В. Кравченко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – № 4. – С. 9-10.
5. Козачук, В. Битва народов с водой [Текст] / В. Козачук // Будівельні матеріали. – 2009. – № 8. – С. 14-19.
6. Пушкарева, Е. К. Гидроизоляционные покрытия проникающего действия на основе шлакосодержащих цементов, модифицированных природными цеолитами [Текст] / Е. К. Пушкарева, М. В. Суханевич, Е. В. Бондарь // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2014. – № 3/6(69). – С. 57-62.
7. Pushkarova, K.K. Penetrability of waterproofing mortars: composition, properties, application features / K.K. Pushkarova, M.V. Suhanevych, K.V. Bondar // Proc. of 19-th International Baustoftagung Tagungsbericht. IBAUSIL, Weimer, Germany, 16-18 September 2015. T.2. – P. 1273-1279.
8. Хедин, Р. Прочность и структура цементного раствора из смесей гидравлических компонентов [Текст] / Р. Хедин // Труды VI Междунар. конгресса по химии цемента (1975, Москва). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 283-288.

9. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст]: учебн. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

10. Кривенко, П. В. Долговечность шлакощелочного бетона [Текст] / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с.

Пушкарьова Катерина Костянтинівна, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Тел.: (044)245-48-31.

E-mail: sribm_pushkarova@mail.ru.

Савченко Катерина Володимирівна, канд. техн. наук, асистент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Тел.: (044)245-48-31. E-mail: bk_v_katrine@ukr.net.

Pushkarova K.K., Prof., DSc, Department of building materials, Kyiv National University of Civil Engineering & Architecture. Tel. (044)245-48-31. E-mail: sribm_pushkarova@mail.ru.

Savchenko K.V., Ph.D., assistant, Department of building materials, Kyiv National University of Civil Engineering & Architecture. Tel. (044)245-48-31. E-mail: bk_v_katrine@ukr.net.

Стаття прийнята 10.04.2017 р.