

УДК 691.3

*Плугин А.А., доктор техн. наук, профессор, УкрГАЗТ,
Костюк Т.А., канд. техн. наук, доцент,
Салия М.Г., аспирант,
Бондаренко Д.А., канд. техн. наук, ХНУБА,
Партала Н.Н. инж., УкрГАЗТ,
г. Харьков*

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОЛЕЙ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИТ И СТЕКЛОВОЛОКНО КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК В ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СУХИЕ СМЕСИ

Ранее авторами выдвинута и доказана гипотеза о повышении физико-механических свойств, в т.ч. водонепроницаемости цементного камня за счет введения комплексной добавки, включающей дисперсный кальцит, стекловолокно и соли-электролиты [1]. Установлено, что в среде цементного камня стекловолокно обладает отрицательным поверхностным зарядом и является подложкой для кристаллизации продуктов гидратации с положительным поверхностным зарядом - портландита, гидроалюминатов, гидросульфалюминатов кальция, а при введении добавок кальцита и хлоридов - гидрокарбоалюминатов, гидрохлоралюминатов кальция. Это обеспечивает своеобразное изотропное микроармирование цементного камня плотной пространственной структурой, насыщенной электрогетерогенными контактами между кристаллогидратами и частицами гидросиликатного геля (рис.1) даже при растворении стекловолокна в щелочной среде цементного камня.

За счет совместного введения кальцита и стекловолокна было достигнуто увеличение прочности мелкозернистого бетона на сжатие на 38 %, прочности при изгибе – на 76 %, марки по водонепроницаемости – до W10.

Однако в [1] выбор солей-электролитов не был обоснован.

Целью настоящей работы является обоснование выбора солей-электролитов для комплексной добавки в гидроизоляционные сухие смеси, включающей кальцит и стекловолокно.

Выполнен анализ литературных данных по исследуемой проблеме. Установлено, что физико-механические свойства, в первую очередь водонепроницаемость цементного камня, определяются структурой его пор. При этом поры классифицируют по различным признакам – механизму образования, размерам, характеру взаимодействия воды с ними [2–4]. В [4] приведена оригинальная классификация пор цементного камня по механизму переноса жидкостей и газов через него. В результате обобщения данных [2–4] в [5] установлено, что поры цементного камня размером до $(0,5-1,0) \times 10^{-8}$ являются диффузионно, капиллярно и фильтрационно непроницаемыми; $1 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-7}$ м - диффузионно проницаемыми для молекул газов; $1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-6}$ м - капиллярно проницаемыми для воды и диффузионно проницаемыми для газов; более 1×10^{-6} м - фильтрационно проницаемыми для газов и воды.

Повышать плотность цементного камня наиболее простым способом позволяют добавки солей-электролитов, обуславливающие образование дополнительных кристаллогидратов. В.Б.Ратинов [6] систематизировал добавки в бетоны по принципу действия, разделив на 4 класса, подразделяющиеся на группы:

- 1 класс — соли-электролиты, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химическую реакцию, ускорители схватывания и твердения и противоморозные:

1 група - не содержащие одноименные с вяжущим ионы и повышающие их растворимость (NaCl ; KCl ; Na_2SO_4 ; K_2SO_4); 2 группа — содержащие одноименные с вяжущим ионы и понижающие их растворимость, но ускоряющие кристаллизацию продуктов гидратации (CaCl_2 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для гипса, C_3S ; C_2S);

- 2 класс — электролиты, реагирующие с вяжущим с образованием труднорастворимых продуктов гидратации, ускорители схватывания и твердения и противоморозные: 1 группа — кислоты и соли, нейтрализующие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (HCl ; FeCl_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); 2 группа — соли, вступающие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в обменные реакции с образованием труднорастворимых соединений (K_2CO_3 ; Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$); 3 группа — соли, участвующие в образовании продуктов гидратации (CaCl_2 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; NaNO_3 для C_3A и C_4AF);

- 3 класс — готовые центры кристаллизации, затравки для продуктов гидратации, ускорители (для гипсовых вяжущих - $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и т.п.);

- 4 класс — поверхностно-активные вещества ПАВ, адсорбирующиеся на частицах вяжущего, пластифицирующие и водоредуцирующие, воздухововлекающие, пенообразующие, гидрофобизирующие; полиэлектролиты, содержащие гидрофобный углеводородный радикал и гидрофильные активные функциональные группы ($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$; $\text{R}-\text{COOH}$; $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}$; $\text{R}-\text{SO}_3\text{Me}$; $\text{R}-\text{COOMe}$; $\text{R}-\text{PO}_3\text{Me}$ и т.п.).

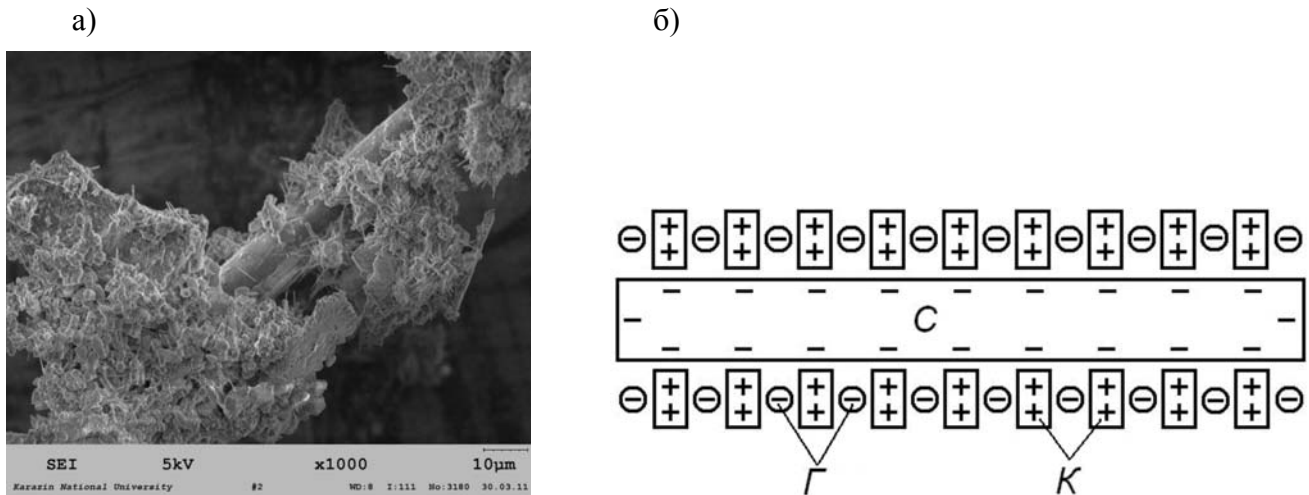


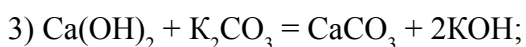
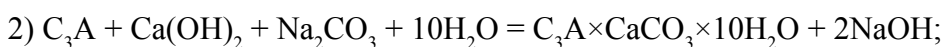
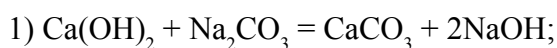
Рисунок 1 - Схема структуры продуктов гидратации цемента вокруг стекловолокна:

C - стекловолокно; К - кристаллогидраты портландита, гидроалюминатов и гидросульфалюминатов кальция; Г - частицы гидросиликатного геля;

а - электронно-микроскопический снимок скола цементного камня со стекловолокном на 7-е сутки твердения; б - схема структуры

Исходя из этой классификации, дисперсный кальцит и стекловолокно являются добавками 3 класса — противоположно заряженными подложками для образования, соответственно, гидросиликатов кальция и кристаллогидратов. Для повышения плотности цементного камня следует применять добавки 2 и 3 групп 2 класса, из которых наиболее доступными являются Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Проанализируем возможные реакции взаимодействия с C_3A и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ этих добавок, а также минеральных добавок кальцита и гипса (в цементе):



- 4) $C_3A + Ca(OH)_2 + K_2CO_3 + 10H_2O = C_3A \times CaCO_3 \times 10H_2O + 2KOH$;
- 5) $Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \times 2H_2O + 2NaOH$;
- 6) $C_3A + Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 12H_2O = C_3A \times CaSO_4 \times 12H_2O + 2NaOH$;
- 7) $C_3A + 3Ca(OH)_2 + 3Na_2SO_4 + 32H_2O = C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O + 6NaOH$;
- 8) $C_3A + Ca(OH)_2 + NaNO_3 + 10H_2O = C_3A \times NaNO_3 \times 10H_2O + 2NaOH$;
- 9) $C_3A + CaCl_2 + 10H_2O = C_3A \times CaCl_2 \times 10H_2O$;
- 10) $C_3A + Ca(NO_3)_2 + 10H_2O = C_3A \times Ca(NO_3)_2 \times 10H_2O$;
- 11) $C_3A + CaSO_4 \times 2H_2O + 10H_2O = C_3A \times CaSO_4 \times 12H_2O$;
- 12) $C_3A + 3CaSO_4 \times 2H_2O + 26H_2O = C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$;
- 13) $C_3A + CaCO_3 + 11H_2O = C_3A \times CaCO_3 \times 11H_2O$;
- 14) $C_3A + 3CaCO_3 + 30H_2O = C_3A \times 3CaCO_3 \times 30H_2O$.

Анализ реакций 1-8 показывает, что в составе их продуктов имеются щелочи, остающиеся в растворе, что не способствует повышению водонепроницаемости. Продукты реакций 9-14 — только кристаллогидраты, связывающие значительное количество воды, т.е. добавки $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$ будут способствовать повышению водонепроницаемости.

Выполним анализ свободной энергии Гиббса реакций 9-14 по методике и исходным данным [7; 8], используя для 9, 10 и 14 зависимость $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

- 9) $\Delta G = 1723,95 - (243,40 \times 298) = -70809,25$ кал/моль = $-70,80925$ ккал/моль
- 10) $\Delta G = 1758,43 - (262,4 \times 298) = -76436,77$ кал/моль = $-76,43677$ ккал/моль
- 11) $\Delta G = -1859,14 - (-806,4 - 429,6 - 56,687 \times 10) = -56,27$ ккал/моль;
- 12) $\Delta G = -3634,26 - (-806,4 - 429,6 \times 3 - 56,687 \times 26) = -65,198$ ккал/моль;
- 13) $\Delta G = -1743,6 - (-806,4 - 269,78 - 56,687 \times 11) = -43,863$ ккал/моль;
- 14) $\Delta G = 3902,43 - (650,42 \times 298) = -189,92273$ ккал/моль.

Как видим, значения свободной энергии Гиббса всех реакций являются отрицательными, что подтверждает возможность их протекания. С учетом того, что свободная энергия Гиббса всех реакций приходится на 1 моль C_3A , ее абсолютная величина может характеризовать предпочтительность реакций. С C_3A в первую очередь, вероятно, будут взаимодействовать добавки $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$ и $CaCl_2$ с образованием, соответственно, гидрокарбоалюмината кальция $C_3A \times 3CaCO_3 \times 30H_2O$, гидронитроалюмината кальция $C_3A \times Ca(NO_3)_2 \times 10H_2O$ и гидрохлоралюмината кальция $C_3A \times CaCl_2 \times 10H_2O$, затем - гипс цемента с образованием этtringита $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$, что и обусловит формирование вокруг стекловолокна структуры продуктов гидратации, соответствующей рис.1, б таким образом, как показано на рис. 2. Образование указанных кристаллогидратов подтверждено физико-химическими исследованиями [9], а формирование структуры, соответствующей рис.1, б и 2 - данными сканирующей электронной микроскопии - (рис.1, а) и [1].

Таким образом, в качестве солей-электролитов для содержащей дисперсный кальцит и стекловолокно комплексной добавки для гидроизоляционной сухой смеси предложены нитрат и хлорид кальция. С указанной комплексной добавкой разработана гидроизоляционная сухая смесь [10].

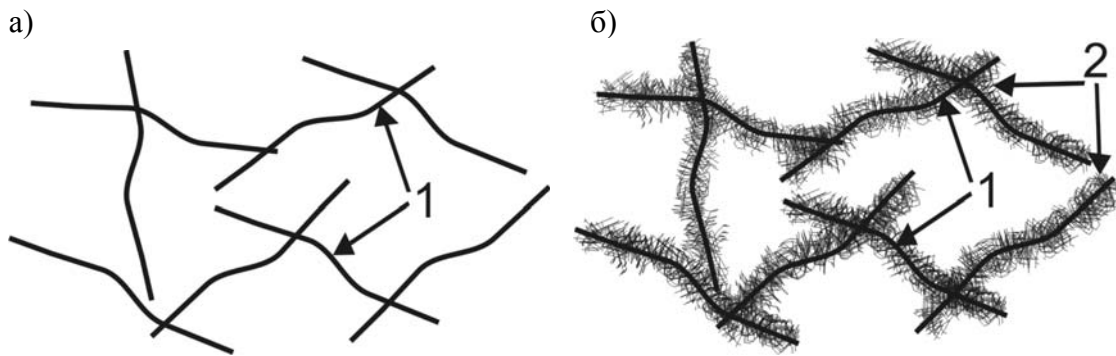


Рисунок 2 - Схема распределения стекловолокна в структуре цементного композита:
а - до обрастания продуктами гидратации; б - после обрастания продуктами гидратации:
1 - стекловолокно, изотропно расположенное в композите; 2 - продукты гидратации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плугин А.А. Изотропное микроармирование цементного камня продуктами гидратации для повышения физико-механических характеристик гидроизоляционных покрытий / А.А.Плугин, Т.А.Костюк, М.Г.Салия // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. – №50. – С97–103.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М.Баженов. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2003. – 499 с.
3. Кривенко П.В. Будівельне матеріалознавство / П.В.Кривенко, К.К.Пушкарьова, В.Б.Барановський. – К.: ЕксОб, 2004. – 704 с.
4. Дворкін Л.Й. Основи бетонознавства / Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін. – К.: Основа, 2007. – 616 с.
5. Бондаренко Д.А. Использование компьютерных технологий в задачах выбора оптимальной конфигурации теплоизолирующих элементов для ограждающих конструкций / Д.А.Бондаренко, Ф.А.Стойнов, Л.П.Шевченко, С.Ю.Андреев // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2009.– Вип. 51. – С. 249–253.
6. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б.Ратинов, Т.И.Розенберг – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
7. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И.Бабушкин, Г.М.Матвеев, О.П.Мчедлов-Петросян; под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
8. Справочник химика / Под. ред. Б.П.Никольский. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
9. Салия М.Г. Физико-химические исследования цементного камня с химическими и минеральными добавками, повышающими трещиностойкость и водонепроницаемость / М.Г.Салия, Т.А.Костюк, Ю.А.Спирин, А.А.Плугин // Сб. научн. тр. УкрГАЗТ. – Харьков, 2012.- Вип.130.
10. Пат. 393322 UA Мінеральна суміш, що самоущільнюється, для гідроізоляційного покриття. – 25.01.2011.