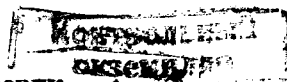


05.23.05
К682

На правах рукописи

Королев Александр Сергеевич



*Управление структурой и свойствами
цементных гидроизоляционных бетонов
введением комплексных уплотняющих добавок*

Специальность 05.23.05 — «Строительные материалы и изделия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск -1999

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Б.Я. Трофимов.

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор А.Н. Чернов,

к.т.н., доцент С.В. Раскопин

Ведущая организация – АО «Инженерные подземные коммуникации».

Защита состоится «___» декабря 1999 года, в ___ часов, на заседании диссертационного совета К 063.66.12 в Пермском государственном техническом университете по адресу: 614600, г. Пермь, ул. Куйбышева, 109, корп.4, ауд.207.

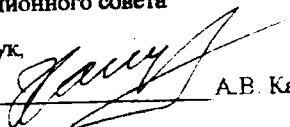
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пермского государственного технического университета

Автореферат разослан «___» ноября 1999 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат экономических наук,

доцент _____



А.В. Калугин

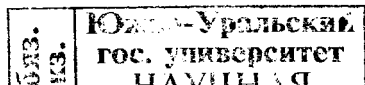
Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В настоящее время все большее значение приобретает проблема обеспечения качественной гидроизоляции зданий и сооружений. Строящиеся и эксплуатируемые в условиях непосредственного воздействия атмосферных, грунтовых или сточных вод фундаменты, кровли и подвалы зданий, а также ванны бассейнов и хранилищ, обделка и крепь тоннелей метро и коллекторов, стяжки технологических этажей и полы промышленных цехов оказываются недолговечными и малоэффективными в случае их неудовлетворительной гидроизоляции.

Обзор современного рынка гидроизоляционных материалов показывает, что одними из наиболее эффективных являются композиции на основе цементных вяжущих. Цементные гидроизоляционные бетоны, как правило, на порядок дешевле полимерных. В отличие от окрасочных и рулонных гидроизоляционных материалов они обладают высокой ограждающей и несущей способностью, негорючи, экологически чище по сравнению с органическими составами. Однако дальнейшее расширение рынка цементных гидроизоляционных бетонов ограничивается несколькими факторами.

Данные материалы не являются абсолютно водонепроницаемыми, и значение их водонепроницаемости может варьироваться в очень широких пределах в зависимости от их состава, возраста, условий твердения и рабочей толщины. В то же время рекомендации по расчету прогнозируемого и определению фактического значения водонепроницаемости цементных бетонов, которые бы учитывали все указанные факторы отсутствуют до сих пор. Это затрудняет проектирование как составов цементных гидроизоляционных бетонов определенной водонепроницаемости, так и технологии устройства самой цементной гидроизоляции.



Практически все цементные гидроизоляционные бетоны содержат различные уплотняющие добавки, эффективность действия которых в значительной мере определяется исходным составом и качеством структуры бездобавочного бетона. Так как зависимость водонепроницаемости цементных бетонов от их состава остается недостаточно изученной по сей день, применение добавок, уплотняющих и модифицирующих их структуру, на практике зачастую показывает высокую неоднородность получаемых результатов - от высокоэффективных до абсолютно неэффективных.

Таким образом требуется проведение исследований по вопросу направленного формирования структуры цементных бетонов с высокой водонепроницаемостью и гарантированной гидроизолирующей способностью. Решению этих проблем и посвящена данная диссертационная работа.

Цель работы. Создание цементных гидроизоляционных бетонов путем оптимизации их состава и модифицирования структуры введением комплексных уплотняющих добавок.

Научная новизна работы:

1. Установлена зависимость водонепроницаемости цементных бетонов от характеристик их поровой структуры, на основании которой разработана новая ускоренная методика определения водонепроницаемости цементных бетонов.

2. Предложена новая методика расчета критического значения водоцементного отношения, присутствующего в зависимости водонепроницаемости цементных бетонов от их состава.

3. Выявлено влияние новой комплексной уплотняющей добавки, включающей эпоксицианированный диэтиленгликоль ДЭГ-1 и пластификатор ЛСТ, на водонепроницаемость и прочность гидроизоляционных бетонов.

4. Разработан новый способ управления кинетикой структурообразования в цементных гидроизоляционных бетонах с добавками эпоксицированных этиленгликолей.

5. Уточнен механизм модифицирующего влияния добавок эпоксицированных этиленгликолей на формирование структуры цементного камня гидроизоляционных бетонов. Доказана химическая активность данных добавок по отношению к ионам Ca^{2+} в жидкой фазе, которая способствует снижению содержания в цементном камне вторичного $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

6. Впервые показана возможность направленного формирования долговечной структуры цементного камня гидроизоляционных бетонов из низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) в присутствии малых добавок микрокремнезема (до 5-6% от массы цемента) при его совместном введении с добавками эпоксицированных этиленгликолей.

7. Показана возможность значительного повышения (в 2..3 раза) морозо- и сульфатостойкости цементных бетонов при применении комплексных уплотняющих добавок.

Практическое значение и реализация работы

Предложена новая методика ускоренного определения водонепроницаемости цементных бетонов, позволяющая оценивать с учетом их рабочей толщины проницаемость по отношению к любым жидкостям.

Сформулированы условия получения мелкозернистых бетонов повышенной водонепроницаемости (W более 8...10 ат), сформулированы условия обеспечения высокой эффективности действия уплотняющих добавок в цементных бетонах.

Получена новая запатентованная комплексная уплотняющая добавка «ДЭГ+ЛСТ», разработаны рекомендации по ее применению, позволяющие получать гидроизоляционные бетонные смеси высокой подвижности, которые

дают при твердении бетоны с маркой по водонепроницаемости свыше W18 и морозостойкостью свыше 600 циклов для обычного бетона.

Результаты работы прошли опытно-экспериментальную проверку в метрополитенах г. Екатеринбурга и г. Челябинска. Разработанные составы используются ЗАО «Химрезерв» при проведении подрядных гидроизоляционных работ. Приведенный экономический эффект составляет 237,7 руб/м³ гидроизоляционной смеси. Экономический эффект за 1999 год от реализации разработанных гидроизоляционных бетонных смесей составил 100 007 руб.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены: на 50 - 51 научно-технических конференциях Южно-Уральского государственного университета; на региональном совещании «Совершенствование способов гидроизоляции тоннелей метрополитенов» (Челябинск, октябрь 1998г.); международной конференции «Сухие строительные смеси» (Санкт-Петербург, 1999); на региональной конференции «Строительство и образование» (Екатеринбург, 1999г.); на зональном семинаре «Прокладка коммуникаций без вскрытия грунта» (Челябинск, июнь, 1998г.); на зональном семинаре «Перспективные материалы для гидроизоляции» (Екатеринбург, 1999г.); полученные гидроизоляционные бетоны демонстрировались на строительных выставках: «Стройкомплекс» (Челябинск, август, 1998г.), «Стройтехника» (Уфа, октябрь, 1998г.), «Городское хозяйство» (Екатеринбург, 1999г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованной литературы, включающего 185 на-

именований, приложений на 7 страницах и содержит 212 страниц машинописного текста, 31 таблицу и 39 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Состояние вопроса. Создание цементных гидроизоляционных бетонов, обладающих высокой водонепроницаемостью, является актуальной задачей, которая требует наиболее точного и определенного знания того, как и чем определяется их гидроизолирующая способность.

В исследованиях В.В. Стольников, Н.А. Мощанского, Г.П. Вербецкого, Г.П. Бовина, Ф.М. Иванова, Ю.В. Чеховского, М.И. Бруссера, а также Т.С. Пауэрса, В. Невилля, П. Уигса значительное внимание уделено вопросам определения и сохранения водонепроницаемости бетона, эксплуатируемого в достаточно толстостенных гидротехнических сооружениях. Поэтому не таким важным представлялся учет зависимости водонепроницаемости бетонов от их рабочей толщины при проектировании их состава. Недостаточное внимание уделено изучению гидроизолирующей способности бетонов при отсутствии внешнего гидростатического давления или его малом значении. Исходя из этого, марка по водонепроницаемости, определяемая стандартным методом, не всегда может служить показателем гидроизолирующей способности цементных бетонов.

Теми же авторами исследованы пути управления водонепроницаемостью бетонов при регулировании их состава. Однако общее выражение основной определяющей зависимости водонепроницаемости бетона от его водоцементного отношения (В/Ц) не определено до сих пор. Так, в работах И.Н. Ахвердова, Ю.В. Чеховского, Н.И. Кириенко, Г.П. Бовина, В. Невилля и др. содержатся разные подходы в определении критического значения В/Ц бетонной смеси, с превышением которого, согласно совокупным данным исследова-

дований, потеря водонепроницаемости бетоном значительно интенсифицируется. Одни авторы считают значение критического В/Ц постоянным, другие - переменным в зависимости от свойств вяжущего. Полученные, благодаря их работе, рекомендации позволили изготавливать гидротехнические бетоны с водонепроницаемостью до 12 ат. Реальная возможность получения бетонов с водонепроницаемостью 14, 16 и более ат, была достигнута в результате применения уплотняющих добавок в бетоны. Исследования Г.П. Бовина, В.Г. Батракова, О.В. Кунцевича, Ю.С. Черкинского, Т. Гиютсу и др. показали, что наиболее эффективными являются химически активные уплотняющие добавки, такие как активные минеральные добавки, добавки некоторых солей, полимерные добавки. Максимальная же эффективность в уплотнении бетонов и технологичность в применении были получены при использовании добавок водорастворимых полимерных смол ДЭГ-1, ТЭГ-17, С-89 учеными А.В. Саталкиным, О.С. Поповой, В.А. Солнцевой, Ю.В. Юхневичем, В.А. Барташевичем, Т. Гиютсу. Вместе с тем реалии современного рынка показывают, что цементно-полимерные бетоны даже с небольшим содержанием смолы (1,5...2% от массы цемента) удорожаются по сравнению с обычными бездобавочными бетонами в 1,5...2 раза. Эффективным путем сокращения расхода дорогостоящего уплотнителя при сохранении эффективности его действия является использование комплексных уплотняющих добавок, позволяющих сочетать применение уплотнителей с приемом оптимизации состава гидроизоляционной бетонной смеси - снижением В/Ц при дополнительном использовании пластифицирующих водоредуцирующих добавок.

Обзор исследований свойств бетонов с добавками водорастворимых эпоксицированных смол показал неоднозначность данных, касающихся их влияния на формирование структуры и фазового состава цементного камня, что, в свою очередь, определяет стойкость структуры цементно-полимерных

бетонов к переменному воздействию агрессивных факторов - отрицательных температур, насыщению водой и водными растворами различных веществ.

Исходя из данных проведенного обзора были поставлены следующие задачи исследования:

1. Изучить взаимосвязь влагопроводных свойств и водонепроницаемости цементных бетонов, кинетики и динамики влагопереноса в бетонах, определить показатель гидроизолирующей способности бетонов, не зависящий от их рабочей толщины и определяемый, исходя из характеристик их поровой структуры.

2. Исследовать зависимость водонепроницаемости цементных бетонов от водовяжущего фактора, оценить роль критического значения водоцементного отношения, присутствующего в зависимости водонепроницаемости бетонов от их состава, и возможность его определения.

3. Оценить эффективность сочетания уплотняющих добавок водорастворимых смол с пластифицирующими и активными минеральными добавками при получении гидроизоляционных бетонов.

4. Изучить кинетику структурообразования в гидроизоляционных бетонах с добавками водорастворимых смол и пути ее регулирования.

5. Изучить особенности формирования структуры и фазового состава цементного камня гидроизоляционных бетонов с добавками водорастворимых смол.

6. Исследовать морозо- и сульфатостойкость бетонов высокой водонепроницаемости с полученными комплексными уплотняющими добавками.

Материалы и методы исследования

В экспериментальной части использовались портландцемент ПЦ 400 Д-20 Коркинского завода, кварцевый песок с модулем крупности 2,07, уплотняющая добавка водорастворимой эпоксицирированной смолы ДЭГ-1 в со-

четании с аминным отвердителем, водоредуцирующая добавка ЛСТ, высокоактивная минеральная добавка (отход производства ферросилиция) – конденсированный микрокремнезем Челябинского электрометаллургического комбината.

При проведении физико-химических исследований применялись дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, электронная микроскопия. Изучение влагопереносных свойств бетонов включало определение коэффициента влагопроводности и высоты капиллярного поднятия влаги в его толщу при одностороннем насыщении. Водонепроницаемость оценивалась по коэффициенту воздухопроницаемости, получаемому при испытании на приборе АГАМА-2М. В работе использовалось математическое планирование эксперимента с последующей статистической обработкой результатов на ЭВМ для получения аппроксимированных зависимостей исследуемых величин от варьируемых факторов и оценки надежности экспериментального материала.

Основные результаты исследования. При соприкосновении жидкости с поверхностью бетона на ее продвижение вглубь тела оказывают влияние две силы: перепад давлений и капиллярное давление. По мере продвижения жидкости возрастает сопротивление, возникающее от трения жидкости о стенки капилляров. На основании этого представления Ю.В. Чеховского было сделано предположение, что водонепроницаемость, определенная при испытании образцов стандартного размера, не может быть оценена с удовлетворительной точностью для того же бетона другой толщины без проведения дополнительных испытаний в связи с капиллярными явлениями в поровой системе цементного камня бетонов. Необходимо учитывать капиллярное давление в уравнении баланса давлений в теле бетона при проникании в него воды, так как оно, в соответствии со средними размерами проникаемых макро-

капилляров в бетоне ($10^{-5} \dots 10^{-7}$ м), может превышать 2...3 ат. Исходя из выдвинутых положений, уравнение баланса давлений в поровой системе бетона при проникании в нее воды включает избыточное гидростатическое, капиллярное и инерционное давления, способствующие влагопереносу, и противодействие сил вязкого трения влаги о стенки капилляров, ограничивающее ее дальнейшее продвижение.

Проникание воды в бетон и в массовом и в пространственном выражении со временем затухает. В определенный момент времени при условии достаточности толщины образца бетона дальнейшее продвижение воды прекращается, ее капиллярное поднятие останавливается, характеризуя равновесие противонаправленных давлений. Инерционное давление в этот момент равно нулю, поэтому становится возможным определение падения капиллярного давления, приходящегося на определенную толщину бетона.

Исходя из этих положений, была разработана новая ускоренная методика определения водонепроницаемости бетона по кинетике капиллярного поднятия воды в его толщину, включающая:

1. Расчет среднего радиуса макрокапиллярных «сквозных» пор (радиусом > 0.1 мк) бетона в м по формуле

$$r = \sqrt{[8\eta [h_0 \ln[h_0/(h_0 - h_1)] - h_1]/(\tau\rho g)]}, \quad (1)$$

$\eta = 10^{-3}$ Па·с – вязкость воды;

h_0 – максимальная высота капиллярного поднятия воды в образцы воздушно-сухого бетона, стоящего на влажной ткани (зеркале воды) после 24 часов испытания, м;

h_1 – высота капиллярного поднятия воды, определяемая по той же методике, за время $\tau = 3600$ с;

$\rho = 1000$ – плотность воды, кг/м³;

$g = 9.8$ – ускорение свободного падения, м/с².

2. Расчет значения показателя сопротивления бетона прониканию воды в ат/м по формуле

$$[2\sigma\cos\theta / (rh_0)]10^{-5} = t, \quad (2)$$

где $\sigma = 72.2 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ – поверхностное натяжение воды;

$\theta = 0$ – угол смачивания проникающей жидкостью.

3. Расчет максимальной глубины проникания влаги h_{max} (требуемой толщины бетона) при приложении определенного избыточного давления ΔP :

$$h_{\text{max}} = (\Delta P + th_0)/t \quad (3)$$

4. Расчет максимального удерживаемого избыточного давления при заданной толщине бетона δ :

$$\Delta P = t\delta - th_0 \quad (4)$$

Данные оценки достоверности разработанной методики представлены в табл. 1 (a_c – коэффициент воздухопроницаемости, ΔP_p – расчетный показатель водонепроницаемости, W – стандартная водонепроницаемость, время твердения приведено в сутках) и показывают полное совпадение расчетных показателей с марочными.

Предполагается, что все вышеизложенное верно и для проницаемости бетона по отношению к любой жидкости, так как в предлагаемой характеристике учитывается поверхностное натяжение и угол смачивания проникающей жидкости. Преимущество данной методики заключается также в том, что она позволяет определять водонепроницаемость материала в любом рабочем направлении, а также на образцах нестандартной или даже неправильной формы, отколотых от конструкции.

В качестве показателя гидроизолирующей способности бетонов предлагается показатель удельного сопротивления бетона прониканию воды t , измеряемый в ат(Па) на единицу толщины (м) бетона и используемый совместно с показателем равновесного поднятия воды h_0 в м.

Таблица 1

Сравнительные данные по водонепроницаемости,
определенной стандартным и разработанным методами

№ п/п	Состав бетона	h_1 , м	h_0 , м	r , мкм	l , ат/м	δ , м	ΔP_p , ат	a_s , см ³ /с	W
1	Ц:П:Щ=1:2:4, В/Ц=0.7	0.031	0.080	1.36	13.4	0.15	0.94	0.530	—
2	Ц:П:Щ=1:2:4, В/Ц=0.5	0.017	0.046	0.98	32.1	0.15	3.34	0.290	2
3	Ц:П:Щ=1:2:4, В/Ц=0.45	0.013	0.035	0.86	48.3	0.15	5.55	0.160	4
4	Ц:П=1:2, В/Ц=0.47	0.015	0.040	0.93	39.0	0.15	4.29	0.217	4
5	Ц/П=1:2, В/Ц=0.42	0.012	0.030	0.87	55.7	0.15	6.7	0.110	6
6	Ц/П=1:1.6, В/Ц=0.43	0.011	0.030	0.86	56.3	0.15	6.8	0.110	6
7	Ц/П=1:1.6, В/Ц=0.43	0.006	0.015	0.61	158.6	0.15	21.4	0.005	>20
	доб-ка смолы, 7 сут					0.02	0.82	0.210	—
8	Ц/П=1:1.6, В/Ц=0.43	0.004	0.010	0.50	291.0	0.15	40.7	0.003	>20
	доб-ка смолы, 28 сут					0.02	2.91	0.180	2

Решение другой проблемы – выявления взаимосвязи между гидроизолирующей способностью бетона с уплотняющими добавками или без них и его составом, во многом определяется получением достоверной зависимости водонепроницаемости от водоцементного отношения. Известно, что в данной зависимости присутствует критическое значение В/Ц. С его превышением потеря бетоном его водонепроницаемости интенсифицируется (рис.1).

Если до В/Ц-критического ($V/C_{кр}$) для любой характеристики водопроницаемости – коэффициента влагопроводности (a_m , м²/ч), радиуса эффективных макрокапилляров (r , м) и равновесной глубины капиллярного поднятия влаги (h_0 , м) наблюдается прямо пропорциональная зависимость, после данной точки раздела она переходит в степенную функцию:

$$a) V/C < V/C_{кр}, \text{ снг} = \text{снг}_{кр} [(V/C - k_n)/(V/C_{кр} - k_n)];$$

$$b) V/C > V/C_{кр}, \text{ снг} = \text{снг}_{кр} \left(\frac{V/C}{V/C_{кр}} \right)^{k_n},$$

где снг - любая из указанных характеристик;

$\text{снг}_{\text{кр}}$ - ее значение при $\text{В/Ц}_{\text{кр}}$;

k_n - коэффициент пропорциональности.

Зависимость показателя водонепроницаемости мелкозернистых бетонов

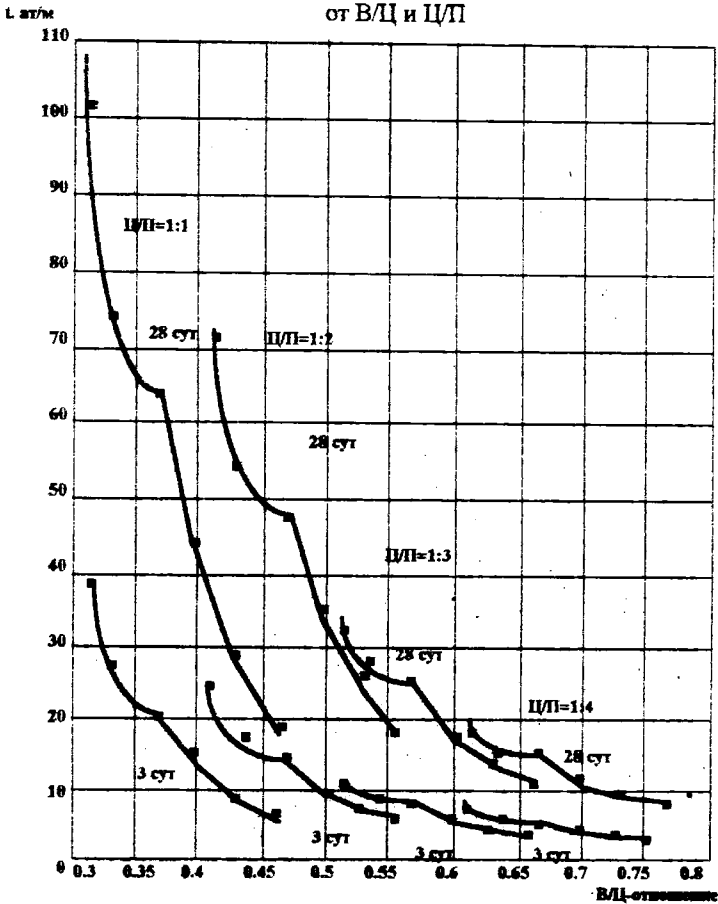


Рис. 1

В исследованиях по данному вопросу приводятся различные значения критического В/Ц. В рассмотренных работах значимым фактором, определяющим В/Ц-критическое, как правило, являлись свойства вяжущего, но не состава бетона и качества, входящих в него материалов в целом. С этих позиций на базе экспериментальных данных была получена формула для определения критического значения В/Ц:

$$В/Ц_{кр} = [НГ + (П/Ц) \times Вп] / 100, \quad (5)$$

где Вп - водопотребность песка, %;

НГ - нормальная густота цементного теста, %;

П/Ц - песчаноцементное отношение в смеси.

Соответственно полученному уравнению, В/Ц гидроизоляционной бетонной смеси не должно превышать $В/Ц_{кр}$. Резкое падение водонепроницаемости при превышении В/Ц-критического объясняется значительной интенсификацией процессов водоотделения и седиментации в бетонной смеси.

Данное условие сохраняется и в случае использования добавок-уплотнителей структуры цементных бетонов. На изолиниях трехфакторной зависимости капиллярного поднятия воды в образцы бетона (рис. 2), где факторами являлись В/Ц, расход ДЭГ-1, расход ЛСТ, видно, что с превышением $В/Ц_{кр}$, равного в соответствии с полученной формулой (2) 0.425, водонепроницаемость бетона интенсивно падает и для ее сохранения на необходимом уровне требуется ввод большего количества уплотняющей добавки полимера.

Однако, согласно экспериментальным данным введение полимера свыше 1.5% от массы цемента приводит к замедлению твердения бетона и потере упрочняющего эффекта добавки. Использование же ДЭГ совместно с ЛСТ позволяет получать высокоподвижные бетонные смеси с В/Ц, не превышающими $В/Ц_{кр}$, что, в свою очередь, делает достаточным для получения высокой

Изолинии капиллярного поднятия воды в бетоны с комплексной добавкой
ДЭГ+ЛСТ в 14 суток твердения

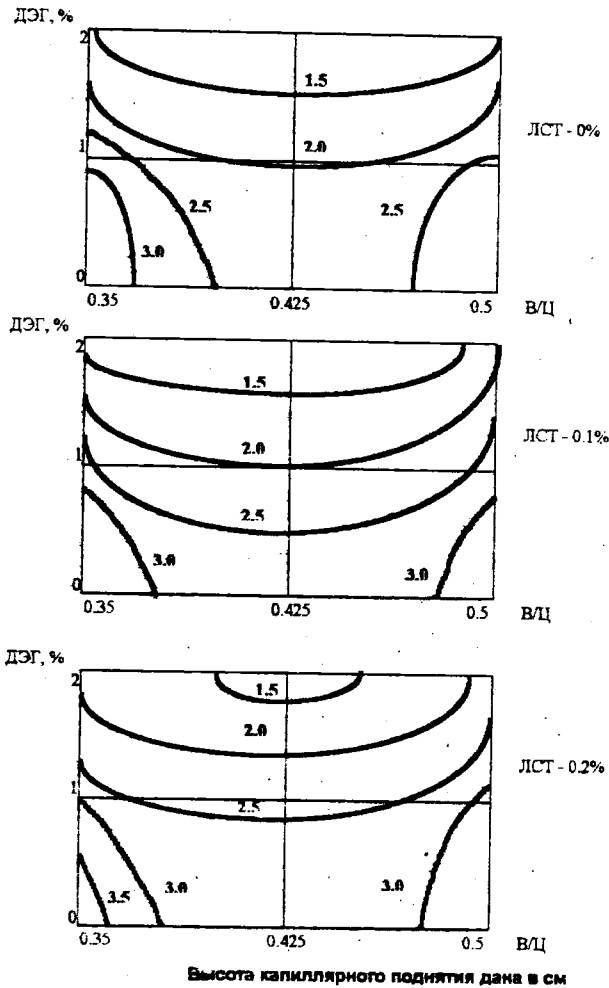


Рис.2

водонепроницаемости (W14..16) введение меньшего количества полимерной добавки по сравнению с аналогами того же качества. На этом основании была

разработана и запатентована новая комплексная уплотняющая добавка в цементные бетоны.

Применение ДЭГ в комплексе с пластификатором ЛСТ позволило выявить и другие особенности структурообразования в цементно-полимерных бетонах. Поскольку при введении совместного водного раствора ДЭГ и ЛСТ в бетонные смеси наблюдалась потеря ими подвижности, использовался раздельный ввод данных добавок – сначала раствора ЛСТ, затем – раствора ДЭГ и отвердителя.

Данные исследований показали, что бетоны с комплексной добавкой «ДЭГ+ЛСТ» характеризуются отсутствием замедления твердения в начальные сроки в отличие от бетонов, модифицированных только ДЭГ. В качестве основной причины снятия замедляющего эффекта добавки ДЭГ было выдвинуто предварительное затворение сухой смеси.

В табл. 2 представлены основные характеристики мелкозернистых бетонов и бетонных смесей ($V/C=0.43$), при приготовлении которых сухая смесь вяжущего и заполнителей сначала смешивалась с $2/3$ требуемой воды затворения (без ЛСТ) в течении определенного времени, после чего в смесь вводилась добавка ДЭГ с $1/3$ требуемой воды затворения. Как видно, ввод полимерной добавки в смесь после 5 мин перемешивания с частью воды затворения позволяет снять эффект замедления твердения полностью, не теряя при этом значительно подвижности. Данный способ приготовления гидроизоляционной смеси также был включен в патент, как обладающий новизной.

Исходя из выявленных особенностей структурообразования в бетонах с добавкой ДЭГ, был исследован их фазовый состав. Наибольшее внимание привлекли результаты количественного анализа дериватографических данных по содержанию свободного $Ca(OH)_2$ и химически связанной воды в цементном камне с добавкой и без нее (табл. 3).

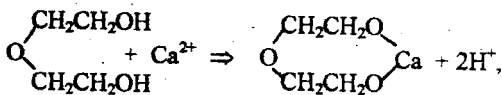
Таблица 2

Характеристики мелкозернистых бетонных смесей и бетонов с добавкой ДЭГ

Характеристика	Время ввода добавки, мин				
	0	5	15	30	45
Подвижность смеси по расплыву на встряхивающем столике, см	23,5	20,5	18,3	12,5	12,0
Прочность на сжатие в 3 сут твердения, МПа	13,3	20,3	18,6	16,8	16,4
Высота влагоподсоса в 3 сут твердения, см	3,5	2,5	2,5	2,0	2,0
Прочность на сжатие в 7 сут твердения, МПа	27,5	27,0	26,7	28,1	27,0
Высота влагоподсоса в 7 сут твердения, см	1,8	1,7	1,4	1,4	1,3
Прочность на сжатие в 28 сут твердения, МПа	47,5	48,3	47,8	48,5	48,8
Высота влагоподсоса в 28 сут твердения, см	1,3	1,3	1,0	1,1	1,0

Повторные дериватографические и рентгенофазовые исследования подтвердили пониженное содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и химически связанной воды в цементном камне с ДЭГ во все сроки твердения. Также для цементного камня с добавкой ДЭГ характерно наличие повышенного количества несвязанного клинкерного кремнезема или кремниевой кислоты, а также метамиктных гидросиликатных новообразований. Все это позволяет утверждать следующее.

Добавка диэтиленгликоля в щелочной среде способна связывать ионы Ca^{2+} по схеме



с образованием сложных кальциевых алкоколятов.

Следствием данных обменных процессов является увеличение количества и стабильности кремниевой кислоты, образующейся и мигрирующей в среду твердения по мере протекания гидратационных процессов. Это прояв-

ляется в характерных экзотермических пиках кристаллизации аморфного SiO_2 при $t=320\text{...}340^\circ\text{C}$, присутствующих на всех дериватограммах цементного камня бетонов с ДЭГ. В результате обеднения среды твердения ионами кальция наблюдается стабилизация метастабильных гидросиликатов, характеризующихся дегидратацией при 660°C . Данный тепловой эффект сохраняется со временем твердения вплоть до марочного возраста, свидетельствуя о замедленном образовании стабильной закристаллизованной структуры цементного камня.

Таблица 3

Данные по содержанию свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$
в цементном камне бетонов с добавкой ДЭГ-1

Добавки, способ ввода в растворную смесь, возраст бетона	Содержание СН
	% по массе
ДЭГ+ПЭПА вместе, 3 сут твердения	1,5
ДЭГ+ПЭПА вместе, 28 сут твердения	2,0
ДЭГ и ПЭПА раздельно, 28 сут твердения	2,0
ДЭГ без ПЭПА, 28 сут твердения	2,0
ПЭПА без ДЭГ, 28 сут твердения	3,5
без добавок, 3 сут твердения	3,5
без добавок, 28 сут твердения	4,5

Такой ход гидратации, сопровождающийся накоплением большого количества гелевой фазы, может способствовать не снижению основности, а повышению степени полимеризации гидросиликатов кальция. Данные электронной микроскопии продемонстрировали монолитность структуры цементного камня бетонов с добавкой ДЭГ, но не повышенную дисперсность его гидратных новообразований. Таким образом, полимерную добавку ДЭГ можно назвать активным *полимеризатором* структуры цементного камня бе-

тона, который в целом повышает монолитность, однородность его структуры, и, как следствие, прочность и непроницаемость.

Эффективное модифицирование структуры бетона осуществляется также при использовании комплексной добавки, включающей ДЭГ, ЛСТ и высокоактивную добавку – микрокремнезем. При совместном использовании добавок ДЭГ и микрокремнезема между ними наблюдается конкуренция за известь, выделяющуюся в ходе гидратации портландцемента. Причем, с увеличением добавки микрокремнезема от 5...6 до 8...9%, количество, образующихся в результате его реакции с известью, низкоосновных ГСК не возрастает, поскольку большую часть кальциевых ионов отвлекает на себя полимер. Однако при добавке микрокремнезема 11...12% картина резко меняется, силикатная фаза становится настолько активной, что смола уже не оказывает столь заметного влияния на реакционные процессы в материале.

Следует заметить, что при повышенных добавках микрокремнезема и ДЭГ содержание свободной извести практически сводится к нулю. Для таких составов в поздние сроки твердения наблюдались сбросы прочности. Очевидно недостаток известковой составляющей провоцирует процесс перекристаллизации образовавшихся гидратных фаз.

Исходя из этого рекомендуется совместное использование микрокремнезема и ДЭГ при их пониженных расходах. Это позволяет удешевить состав, интенсифицировать набор водонепроницаемости и прочности, оптимизировать структуру гидроизоляционного бетона при сохранении всех марочных показателей.

Рекомендации, полученные в ходе проведенных исследований, позволили разработать гидроизоляционные бетоны с комплексными уплотняющими добавками, обладающие показателями: по прочности на сжатие – более 45МПа, на растяжение при изгибе – более 8МПа, водонепроницаемости – более W16, адгезии к бетонной поверхности – более 0,5МПа.

Исследования долговечности полученных составов показали, что введение комплексных уплотняющих добавок позволяет увеличить морозостойкость бетонов в 2..3 раза, причем скорость разрушения образцов бетона высокой водонепроницаемости определяется их размерами, так как образцы при испытании насыщаются частично. Морозостойким показал себя и слой гидроизоляционного бетона на бетонном основании, как при всестороннем, так и при одностороннем насыщении. Морозостойкость полученных гидроизоляционных бетонов превышает марку F600 для обычного и F200 для дорожного бетона.

Испытания полученных гидроизоляционных бетонов на сульфатостойкость показали неагрессивность среды раствора с концентрацией ионов SO_4^{2-} 10 000 мг/л.

Разработанные составы опробованы и приняты к реализации на ЗАО ПКФ «Химрезерв». Экономический эффект от реализации в 1999 году составил 100 007 руб. Произведен опытный выпуск долговечной тротуарной плитки из бетона с полученной комплексной уплотняющей добавкой.

Общие выводы

1. Экспериментально показана возможность управления водонепроницаемостью цементных бетонов путем оптимизации их состава, модифицирования структуры введением комплексных уплотняющих добавок и регулирования рабочей толщины.

2. Увеличение рабочей толщины бетона приводит к повышению его гидроизолирующей способности вследствие нарастания противоусилия вязкого трения потока проникающей влаги о стенки весьма тонких капилляров при ее продвижении вглубь материала. Исходя из этого, было получено урав-

нение баланса давлений в насыщаемом водой бетоне. На основе полученного уравнения разработаны:

- методика определения требуемой толщины бетонов при приложении определенного избыточного давления ΔP ;
- методика определения максимального удерживаемого гидростатического давления при заданной толщине бетона δ .

Предложенные методики являются простыми и ускоренными, позволяя по показателям высоты капиллярного поднятия воды получать результаты после 1 суток испытания.

3. Основной целью модифицирования структуры гидроизоляционных бетонов является сокращение радиуса сообщающихся макрокапилляров. Определено, что наиболее эффективными путями такого модифицирования являются:

- выбор оптимального водовяжущего отношения (В/Ц) при подборе состава бетона высокой водонепроницаемости;
- регулирование оптимального водовяжущего отношения введением водоудерживающих и пластифицирующих добавок;
- применение химически активных добавок уплотнителей структуры бетона при сохранении оптимального В/Ц.

4. Впервые показано, что в зависимостях всех определявшихся характеристик проницаемости бетонов имеет место критическое значение водоцементного отношения $В/Ц_{кр}$, с превышением которого потеря бетоном водонепроницаемости значительно интенсифицируется. Критическое значение водоцементного отношения может рассчитываться, исходя из характеристик водопотребности вяжущего и заполнителя.

5. Определено, что повышение расхода цемента или коэффициента раздвижки зерен в бетоне, сопровождающееся превышением критического

значения В/Ц для данного бетона, не приводит к увеличению его водонепроницаемости вопреки существующим рекомендациям.

6. Показано, что без применения уплотняющих добавок невозможно получить гидроизоляционные бетоны, которые бы имели водонепроницаемость 2..5 ат в слое 2..3 см. Наиболее эффективными добавками, обладающими уплотняющим действием, являются добавки водорастворимых полимеров - ДЭГ-1, ТЭГ-17 и др. под. Эффективность полимерной добавки в значительной мере определяется соблюдением условия критического значения В/Ц и водоудерживающей способностью смеси. С превышением критического значения В/Ц применение уплотняющих добавок является неэффективным.

7. Впервые показано, что сочетание оптимальных добавок пластификатора ЛСТ и уплотнителя ДЭГ позволяет получать гидроизоляционные бетоны с водонепроницаемостью выше W16 и прочностью на сжатие свыше 450 кг/см², изгиб – более 8кг/см², при пониженном в 1.5...2 раза по сравнению с аналогами содержанию полимерной добавки.

8. Экспериментально доказано, что добавка ДЭГ способствует направленному формированию полимеризованной структуры цементного камня в бетонах, оказывая значительное влияние на кинетику и качество гидратационных процессов, протекающих при твердении цемента. Выявлено, что добавка ДЭГ влияет на процессы гидратации при твердении цемента одновременно как поверхностно-активное и химически активное вещество.

Добавка диэтиленгликоля в щелочной среде способна к обменным реакциям с ионами Ca²⁺, протекающими с заменой иона Н⁺ спиртовой группировки -ОН в его составе. Это влечет за собой незначительное снижение рН среды твердения при обеднении ее известковой составляющей. Вследствие этого наблюдается стабилизация гидрированных силикатных фаз и метастабильных гидросиликатов кальция с общим повышением аморфизации и монолитности структуры цементного камня.

9. Впервые определена возможность управления кинетикой структурообразования в бетонах с добавками водорастворимых смол. Показано, что добавка ДЭГ, как поверхностно-активное вещество, является замедлителем твердения цементных вяжущих (до 7 сут твердения) только при традиционной технологии ее введения в смесь сразу со всей требуемой водой затворения. При использовании приема предварительного затворения данный эффект не только снимается, но цементно-полимерный бетон уже в начальные сроки твердения характеризуется более интенсивным набором эксплуатационных показателей по сравнению с бездобавочным бетоном.

10. Установлено, что использование комплексной добавки, включающей водорастворимую смолу, высокоактивную минеральную добавку и ЛСТ, позволяет дополнительно интенсифицировать набор эксплуатационных характеристик гидроизоляционными бетонами и сократить расход полимерной добавки, обеспечивая их эксплуатационную пригодность после 2 суток твердения.

11. Введение комплексных добавок «ДЭГ+ЛСТ» и «ДЭГ+МК+ЛСТ» позволяет увеличить морозостойкость бетона в 1.5..2 раза, не применяя прием дополнительного воздухововлечения. Бетоны высокой водонепроницаемости характеризуются малой степенью насыщения и, поэтому, большей стойкостью при испытании.

12. Бетоны высокой водонепроницаемости с разработанными комплексными уплотняющими добавками являются сульфатостойкими. Введение в бетоны с добавками ДЭГ микрокремнезема в оптимальном количестве позволяет повысить их морозо- и сульфатостойкость.

Основные научные результаты представлены в публикациях:

1. Королев А.С., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я. Водонепроницаемость тонкостенной цементной гидроизоляции//Строительство и образование: Сб. науч. тр. – Екатеринбург: УГТУ, 1999. – Вып.2. – С.76-78
2. Королев А.С., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я. Особенности формирования структуры цементных гидроизоляционных растворов//Эффективные материалы и технологии в сельском строительстве: Междунар. сб. науч. тр. – Новосибирск: НГАУ, 1999. – С.100-104
3. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Королев А.С. Новый гидроизоляционный раствор с уплотняющей добавкой водорастворимого полимера//Эффективные материалы и технологии в сельском строительстве: Междунар. сб. науч. тр. – Новосибирск: НГАУ, 1999. – С.148-151
4. Селезнев Г.А., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я., Королев А.С., Пургин А.В. Патент на изобретение «Бетонная смесь для гидроизоляции и способ приготовления бетонной смеси» №2132828 по заявке №98101622 от 27.01.98г. Бюл. №19 от 10.07.99

Королев Александр Сергеевич

**УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ
ЦЕМЕНТНЫХ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ БЕТОНОВ
ВВЕДЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ УПЛОТНЯЮЩИХ ДОБАВОК**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Издательство Южно-Уральского государственного
университета**

**ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 28.10.99. Формат
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1.39. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 281/429.**

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.