

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВНЕДРЕНИЯ
ЕВРОПЕЙСКИХ СТАНДАРТОВ
В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА**

(г. Минск, БНТУ — 27-28.05.2014)

УДК 693.6:699.82; 691.32

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ФУНКЦИЯМИ
БРОНИРОВАНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ**

МУЛЯРЧИК В.С., ПОЛЕЙКО Н.Л.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Применяемые в настоящее время методы первичной защиты не всегда обеспечивают требуемую долговечность железобетонных конструкций. Поэтому, ремонт и восстановление бетонных конструкций с устройством вторичной защиты является одной из актуальных проблем и задач градостроительства и эксплуатации.

Анализ экспериментальных данных, материалов и практического опыта по разработке и применению систем вторичной защиты [1,2] показывает, что наиболее изученными являются системы противокоррозионных полимерных покрытий, в то время как минеральные защитные композиции до сих пор представлены слабо.

Создание бронирующего защитного слоя является актуальным для вторичной защиты конструкций, подвергающихся комплексным воздействиям: механическим и агрессивным средам, когда возможно повреждение защитного слоя и требуется его восстановление. В этот момент на стыке физики, химии и математики рождаются новые аспекты регенерации структуры.

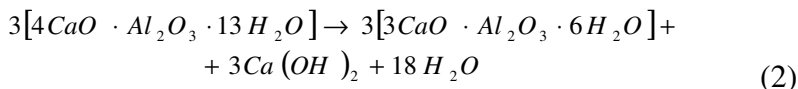
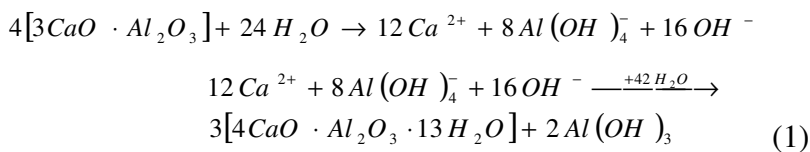
В попытках решить поставленную задачу и появляются гипотезы, практические решения и множество разночтений в сущности одних и тех же нерегулируемых процессов созревания и старения бетона. Очевидно, что создание в ближайшее время универсальной защитной композиции невозможно, поскольку в зависимости от начальных характеристик, условий эксплуатации и возраста на момент ремонта бетон имеет непредсказуемую степень износа. Тем не менее общность взглядов на свойства минеральных защитных композиций можно представить в виде требований к ним:

1. Минеральная защитная композиция должна иметь свойство совместимости с материалом защищаемой конструкции. Т.о., композиция должна стать свойством материала и не зависеть от его начальных характеристик.

2. Минеральная защитная композиция должна иметь свойство функциональной проницаемости для обеспечения влажного и температурного равновесия бетона или раствора конструкции и внешней средой, и в то же время обеспечивать конструктивную непроницаемость для агрессивной среды.

3. Свойства защитной композиции должны быть распределены равномерно относительно площади или объема защищаемой конструкции.

Сложность подбора состава минеральных защитных композиций заключается в первую очередь в отсутствии единой и целостной картины процессов гидратации цементов. Дискуссионным остается вопрос о преобладании того или иного механизма гидратации – через раствор (жидкофазного) или топохимического [3,4,5].



Общепринятыми представлениями можно считать реакции гидратации через растворение, которые проходят в такой последовательности: на поверхности зерен образуются гидратированные ио-

ны – ионы диффундируют с поверхности в раствор – ионы вступают в реакцию друг с другом, образуя молекулы гидратных новообразований – молекулы образуют зародыши кристаллической гидратной фазы – кристаллические зародыши растут, образуя коллоидные частицы, выпадающие в осадок.

Тем не менее, минеральная защитная композиция с заложенной в ней формулой будет работать с требуемым результатом, если задаться ограничениями пределов возможностей. Суть сводится к простой эстафете реакций смещения фаз цементного камня:

- проникнуть в старый бетон;
- растворить все то, что поддается растворению в любой степени;
- распределиться в свободном объеме тела бетона;
- затвердеть единым монолитом.

Тяжелому бетону для приобретения свойств долговечности недостаточно времени полноценного созревания структуры [4,5]. Это время есть в резерве сроков эстафетных реакций, начиная с гидратации цемента. Представление о процессах восстановления бетона заключается в растворении исходных метастабильных вяжущих. Спонтанное выделение твердой фазы из метастабильного раствора невозможно, но она выделяется при введении соответствующих затравок.

Скорость и объем растворения зависят от энергетических характеристик растворителя и степени разрушения связей между вяжущим и заполнителем. Продукты растворения образуют пересыщенные растворы. Пересыщение раствора неустойчиво. При увеличении пересыщения раствора сверх некоторого предела наступает самопроизвольная кристаллизация, при которой образуются более термодинамически устойчивые гидратные новообразования. Эти гидратные новообразования характеризуются меньшей растворимостью, большей площадью поверхности и высокой плотностью [6].

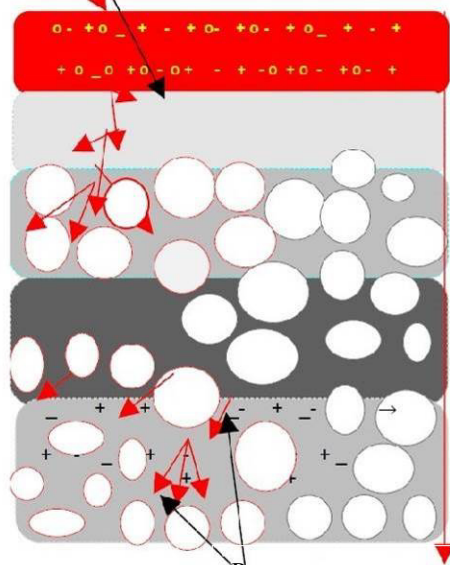
Сольватная теория процессов твердения цементного камня хорошо описывает причины несовершенств его структуры. Это обусловлено незавершенностью и нестабильностью реакций гидратации, представленных на примере формул (1) и (2).

Затворение цементного теста происходит за одну стадию, а реакции растворения вяжущего и его схватывания в удельном объеме смеси протекают эстафетно (формула 1). Именно поэтому бетон можно представить как совокупность продуктов завершенных и не-

завершенных фазовых состояний (рис. 1), которые по своей физической природе могут сосуществовать только в условиях стабильного гидротермического равновесия со средой. В реальных условиях стабилизация завершается разрушением бетона.

Минеральная защитная композиция

Заполнение пустот между частицами заполнителя и водным раствором минеральной композиции



Реакция «проникания – растворения»

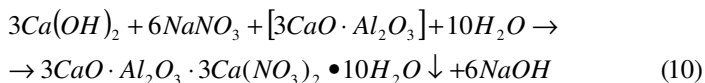
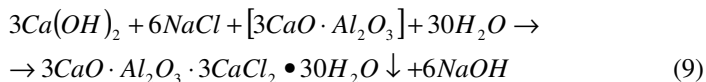
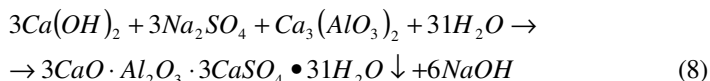
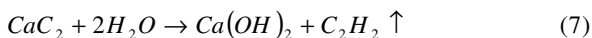
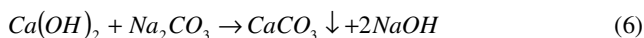
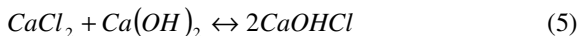
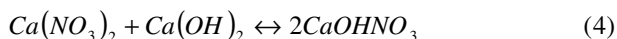
- твердая фаза структуры с капиллярно-пористой системой;
- кристалло-аморфные образования геля цементного камня;
- аморфные и жидкие фазы геля цементного камня;
- заполнитель бетона в оболочке минеральной композиции;

Рис. 1. Взаимодействие минеральной композиции со структурой бетона

Задача догидратации вяжущего в бетоне и является в основе проектирования состава и свойств минеральных защитных композиций, что и обеспечит совместимость с бетоном.

Совместимостью защитных композиций с защищаемым материалом называется свойство образовывать в результате их реакций продукт с реологическими свойствами, подобными защищаемому материалу.

Кристаллохимическое подобие бетону должно быть обусловлено реагированием электролитов с продуктами пост- и межфазовых состояний цементного камня (фазовый спектр цемента, продукты карбонизации и минеральные растворы). Создание последовательных реакций проникания, растворения и докристаллизации осуществимо только в зрелой капиллярно-пористой системе, где нет влияния хемосорбции воды, растворов солей, экзотермических процессов и активного выделения газов.



Используя идеализированную структуру бетона, рассматриваем взаимодействие минеральной композиции (электролитов) с различными фазовыми состояниями цементного камня (рис.1), которые распределяются в зависимости от стадии высыхания по глубине от поверхности испарения [7]. Минеральный защитный состав, нанесенный на поверхность старого бетона в виде слоя раствора, проникает в бетон под воздействием капиллярного подсоса и осмотической диффузии. Его проникновение предполагает повышение рас-

творимости алита и белита, продукты диссоциации которых в последующем должны гидратировать (уравнения 3-5) и кристаллизоваться в области твердой фазы, создавая новообразования трудно-растворимых групп (формулы 11 и 12):

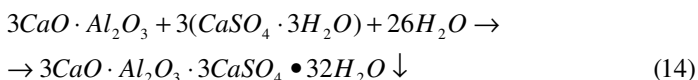
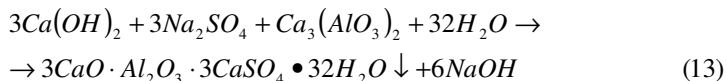


Заполнение пор и полостей в бетоне дисперсными пластинчатыми кристаллами гидроксосолей с огромной площадью поверхности должно обеспечить его непроницаемость воде, а также жидкостям с высокой поверхностью раздела (кислоты, щелочи, нефть и ее продукты).

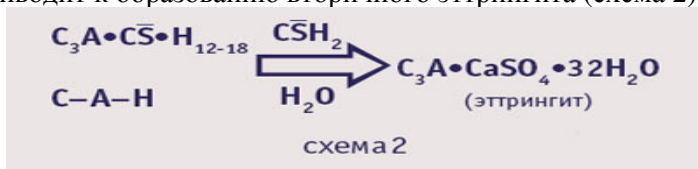
В области кристалло-аморфных фаз (рис. 1) раствор защитного состава будет осложнен катионными и анионными избытками ранее диссоциировавших минералов. В этой фазе цементного камня наблюдается разложение этtringита на алюминатно-кальциевые составляющие, которые в дальнейшем образуют гидросульфаты кальция и алюминаты с выделением воды и катионов натрия. Влияние натрия заключается в увеличении ионной силы внутриводного раствора и стабилизации окислов на арматуре (пассивирующее действие). Также это должно обеспечить длительную проницаемость раствора, повышение прочности структуры бетона мало-растворимыми прочными кристаллами (уравнение 8) трехкальциевого ГСАК (гидрат сульфалюмината кальция), гидрат хлоралюмината кальция (уравнение 9) и гидрат нитро-алюмината кальция (уравнение 10), а также устойчивую защиту арматуры от коррозии гидроксидом натрия (уравнения 6, 8, 9, 10).

Известно, что присутствие едких щелочей в цементном камне существенно понижает растворимость гидроксида кальция, что в принципе может затруднить образования кристаллов по уравнениям 8-10. Учитывая это, В.В. Яковлев [8] развивает гипотезу о тормозящем влиянии щелочей на развитие кристаллов сульфатов и, как следствие, сульфатной коррозии: При высоком содержании щелочей растворимость гидроксида кальция понизится настолько, что образование ГСАК (формула 8) станет невозможным, и процесс реакций начнется лишь тогда, когда щелочь за счет диффузии будет выведена из бетона.

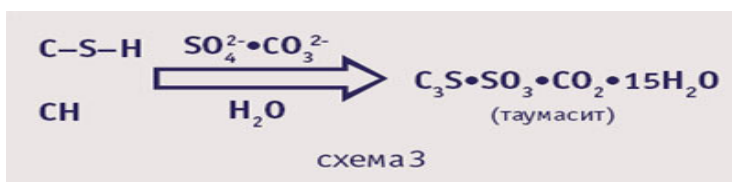
Еще одной причиной шаткости теории реакций по формулам 8-10 является зависимость компонентов бетона и химических реакций от температурного фактора. Так, например, при положительных температурах окружающей среды возможна иная реакция, нежели описанная в формуле 8, с образованием первичного этtringита по схеме 1 (формулы 13 и 14):



Результаты исследований [6,8,9,10] показали, что этtringит и таумасит всегда находятся в кристаллической смеси. Однако процентные соотношения зависят от внешних условий, воздействующих на систему [9,10]. Более высокая температура (от $+20 \pm 2$ °C) приводит к образованию вторичного этtringита (схема 2):



Пониженная температура окружающей среды ($+4 \pm 2$ °C) стимулирует образование таумасита (схема 3):



В таких условиях обоснованными являются технические условия в части способа защиты бетонных поверхностей, достигаемые тем, что способ защиты с нанесением композиции включает предварительную обработку защищаемой поверхности на глубину открытой поровой системы бетона путем выполнения систематически расположенных на ней углублений с образованием ячеистой поверхности площадью, большей, чем площадь защищаемой поверхности, пропитывание водой ячеистой поверхности в течение 36-48 часов, при-

чем площадь подготовленной ячеистой поверхности устанавливают в зависимости от температуры пропитанного водой бетона перед нанесением на него защитной композиции из выражения:

$$S = [1,4 - k \cdot (t - 5)] \cdot w \quad (15)$$

где S – площадь ячеистой бетонной поверхности, подготовленной к нанесению защитной композиции;

$k=0,01^{\circ}\text{C}^{-1}$ – коэффициент размерности;

t – температура бетона, пропитанного водой, $^{\circ}\text{C}$;

w – площадь защищаемой поверхности, м^2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Железобетон в XXI веке: состояние и перспективы развития бетона и железобетона в России / Госстрой России; НИИЖБ. – Москва: Готика, 2001. – 684с.
2. Шилин А.А., Пшеничный В.А., Картузов Д.В. Усиление железобетонных конструкций композитными материалами – М: Стройиздат, 2004. – 144с.
3. Курбатова И.И. Химия гидратации портландцемента. – М.: Стройиздат, 1977. – 159с.
4. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400с.
5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384с.
6. A.M. Neville Properties of concrete. – New York, 1995. – 844p.
7. A.V. Rusinov Exterior Walls In Extreme Climates / Protection of concrete, Conference of Dundee, Scotland, UK – 1990. – pp.541-547.
8. Яковлев В.В. Особенности механизма и кинетики коррозии бетона в жидких сульфатных средах / Материалы международной конференции «Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии» - М.:2002. – с. 257-261.
9. Clark L. Thaumasite form of sulfate attack // Concrete International. Vol. 22, № 2, February 1999. p. 37–40.
10. Collepardi M. Damage by Delayed Ettringite Formation – A Holistic Approach and New Hypothesis // Concrete International. Vol. 21, № 1, January 1999. p. 69–74.