

DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-2-144-152

УДК 625.768.6

Физико-химические основы процессов защиты поверхностного слоя дорожных бетонных покрытий пропиточными составами

Канд. техн. наук М. К. Пшембаев¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2017
Belarusian National Technical University, 2017

Реферат. Перспективность строительства дорожных бетонных покрытий, начатого в 30-е гг. прошлого века в США, подтверждена долговечностью их эксплуатации. Вместе с тем исследования показывают, что бетонные покрытия по ряду причин склонны к деформации, а это вызывает трудности при ремонте. Особенно интенсивно деформации проявляются после пяти–десяти лет эксплуатации дорог. Практически неизбежны такие явления, как образование микротрещин, шелушение, деформации при промерзании угловых граней бетонных плит, разрушение деформационных швов и т. д. Эти дефекты характеризуются значительным объемом и присутствуют на всех без исключения дорогах. Следует отметить, что многих из перечисленных недостатков можно избежать при условии принятия своевременных мер по упрочнению поверхностного слоя бетонного покрытия методом пропитки составами, содержащими гидрофобизатор и золь кремнезема. В качестве гидрофобизатора использовали выпускаемые промышленностью метилсиликонат калия, олигометилгидридсиликонат, ТЭОС, которые создают на поверхности пор бетона труднорастворимую пленку, препятствующую проникновению воды в бетон. Образующийся в процессе растворения и гидролиза минералов цементного клинкера гидроксид кальция связывается в гидросиликаты содержащимся в пропитанном растворе золем кремнезема. Эти гидросиликаты кальматируют поры бетона и упрочняют его поверхностный слой за счет дополнительной твердой фазы, по химическому составу родственной гидросиликатам кальция, образующимся при твердении цемента.

Ключевые слова: поровая структура бетона, проницаемость бетона, пропиточные составы, гидрофобизаторы, нанокремнезем

Для цитирования: Пшембаев, М. К. Физико-химические основы процессов защиты поверхностного слоя дорожных бетонных покрытий пропиточными составами / М. К. Пшембаев // *Наука и техника*. 2017. Т. 16, № 2. С. 144–152. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-2-144-152

Physical and Chemical Fundamentals of Protection Processes for Surface Layer of Concrete Road Paving by Impregnating Compositions

М. К. Pshembayev¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Construction of concrete road paving which was started in the 30-ies of the last century in the United States has proved its perspectiveness from the viewpoint of service life. In addition to that an analysis of road usage has shown that concrete paving is a deformation tendency due to some reasons and the tendency entails some difficulties in their repair after rather long operation. The deformations appear more intensively after 5-10-year road operational period. The following negative effects are practically unavoidable: micro-crack formation, scaling, deformation due to freezing of angular edges in concrete plates, destruction of deformation joints etc. The defects are characterized by rather large scope and they are present practically on all the roads. It is necessary to note the fact that a great number of the above-mentioned defects can be avoided on the condition that measures on strengthening surface layer of concrete paving will be undertaken in time. The measures presuppose application of impregnating method while using compositions that contain hydrophobisator and silicon dioxide sol.

Адрес для переписки

Пшембаев Мереке Кудайбергенович
Белорусский национальный технический университет
просп. Независимости, 150,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 265-97-28
ftk75@bntu.by

Address for correspondence

Pshembayev Mereke K.
Belarusian National Technical University
150 Nezavisimosty Ave.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 265-97-28
ftk75@bntu.by

Industry-produced potassium methyl silicate, oligomethyl hydride silicate, tetraethoxysilane have been used as hydrophobisator and they form not easily soluble film on the surface of concrete pores which prevents penetration of water into concrete. Calcium hydrate being formed in the dissolution and hydrolysis process of cement clinker minerals is bound in hydrosilicates which are contained in the solution impregnated by silicon dioxide sol. These hydrosilicates culminate concrete pores and strengthen its surface layer due to additional hard phase and according to chemical composition it is related to calcium hydrosilicates formed as a result of concrete hardening.

Keywords: porous structure of concrete, concrete permeability, impregnating compositions, hydrophobisators, nanosilica

For citation: Pshembayev M. K. (2017) Physical and Chemical Fundamentals of Protection Processes for Surface Layer of Concrete Road Paving by Impregnating Compositions. *Science and Technique*. 16 (2), 144–152. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-2-144-152 (in Russian)

Введение

Известно, что вода агрессивно влияет на все строительные материалы. Однако вопросы защиты бетонных покрытий от агрессивного действия воды до конца не решены, хотя на рынке появилось огромное количество материалов, посвященных данной проблеме.

Основные характеристики дорожного бетона как пористого строительного материала – относительно высокое водопоглощение и значительный капиллярный подсос воды в условиях поверхностного смачивания дороги. Вода, проникающая в дорожный бетон, снижает его прочностные свойства, поскольку нарушается однородность структуры бетона. Особенно резко падает прочность при циклическом замораживании и оттаивании бетона. Дополнительное снижение прочности наблюдается при кристаллизации в бетоне солей, содержащихся в воде. Все это неизбежно ведет к ускоренному разрушению бетонных покрытий автомобильных дорог.

Повысить прочностные характеристики дорожного бетона можно, используя метод пропитки его поверхностного слоя различными составами. Для рационального применения пропиток необходимо знать поровую структуру бетона. Кроме того, нужно провести анализ различных технологий пропитки. Следует также изучить процесс сушки бетона, поскольку перед пропиткой необходимо освободить поры от находящейся в них влаги.

Поровая структура бетона

Поровая структура бетона зависит от свойств исходных материалов, технологии изготовления, а его проницаемость определяется не только размерами пор и капилляров, но и условиями эксплуатации. Из многочисленных классификаций структур бетона, предложенных в [1–5], наиболее общей является классификация, выделяющая три основных типа структу-

ры: микроструктуру – структуру цементного камня, мезоструктуру – структуру цементно-песчаного раствора в бетоне, макроструктуру – двухкомпонентную систему (раствор и крупный заполнитель) [5].

Для каждой из перечисленных структур характерны свои особенности, связанные с условиями их образования. Так, микроструктура цементного камня в первом приближении может быть охарактеризована такими структурными составляющими, как кристаллический сросток, тоберморитовый гель, не до конца гидратированные зерна цемента и поровое пространство. Наиболее важными технологическими факторами, влияющими на формирование микроструктуры цементного камня, являются химико-минералогический состав цемента, тонкость его помола, водоцементное отношение и условия твердения. В зависимости от соотношения этих факторов формируется конкретная микроструктура цементного камня, характеризующаяся совершенно определенными физико-химическими свойствами [6].

Для мезоструктуры цементно-песчаного раствора кроме перечисленных факторов, определяющих микроструктуру цементного камня, важными управляемыми факторами являются состав раствора, гранулометрический и минералогический составы песка, форма его зерен, характер поверхности частиц и их загрязненность. Соотношения характеристик цементного камня и песка определяют свойства цементно-песчаного раствора. При этом в большинстве случаев влияние отдельных показателей составляющих раствор компонентов – неаддитивное, т. е. изменение определенных свойств компонентов раствора не ведет к пропорциональному изменению соответствующих характеристик раствора в целом как материала. Мезоструктуру цементно-песчаного раствора можно рассматривать и как конгломератную структуру, в которой матрицей является цементный камень. Такая модель, очевидно,

наиболее общая для подобных двухкомпонентных систем, однако теория данных структур разработана еще недостаточно полно и использовать ее в практике для получения материалов с заданными свойствами пока не представляется возможным [6].

Макроструктура бетона имеет много общего с мезоструктурой, так как в этом случае в качестве матрицы может быть рассмотрен цементно-песчаный раствор, в котором распределен крупный заполнитель. Для конгломератных мезо- и макроструктур кроме свойств матрицы и самого заполнителя (мелкого или крупного) большое значение имеет и его распределение.

Одна из важнейших характеристик структуры бетона – параметры его порового пространства. Это связано с тем, что цементный камень, соответственно раствор и бетон, по своей природе капиллярно-пористые материалы.

Система макрокапилляров цементных композитов непрерывна и является межкристаллитным образованием в структуре цементного камня. Фактическое строение макрокапилляров четное цилиндрическое, расчетное строение цилиндрическое с приведенным гидравлическим радиусом. Образование макрокапилляров обусловлено топологическими особенностями формирования гидратной структуры цементного камня:

- кристаллизацией гидратных новообразований вблизи поверхности цементного зерна с созданием микроскопических кластерных образований с упорядоченной структурой и неплотной упаковкой;

- наличием свободной влаги, защемленной между кристаллитными образованиями, не участвующей в гидратации цемента и разуплотняющей упаковку макрокопических гидратных образований;

- неплотностью гидратных микроскопических кластерных образований, которые являются субмикроструктурной фазой, содержащей микрокапиллярную и гелевую пористость, способную адсорбировать или физико-химически связывать свободную влагу [7].

Макрокапилляры обладают одним размерным порядком с кластерными гидратными образованиями цементного камня. Формирование структуры цементного камня в виде кластерных скоплений связано с накоплением продуктов гидратации в виде значительных субмикроструктурных образований размером более

10 мкм. Кристаллизация таких скоплений происходит во времени с поверхности вглубь с длительным сохранением определенного количества незакристаллизованной фазы. С этих позиций микропоры являются внутрикластерным образованием. Фактическое и расчетное строение субмикроструктурных образований – сферолиты с приведенным радиусом. На этом основании предложена сферолитно-решеточная расчетная модель структуры цементного камня [7]. Снижение влагопереноса по макрокапиллярам под действием капиллярных сил или гидростатического давления при уплотнении гидратной структуры связано с повышением вязкости воды в пристеночных слоях при уменьшении гидравлического радиуса макрокапилляров и, как следствие, с увеличением силы трения о стенки капилляров.

Известно, что даже незначительное по объему количество пустот в материалах приводит к резкому изменению их свойств. В то же время объем пор в пропаренном цементном камне колеблется (в зависимости от водоцементного отношения, возраста и других факторов) в среднем от 15 до 50 %. Объем пор в растворах и бетонах, у которых весь объем пустот между зернами заполнен цементным камнем, конечно, меньше (он примерно пропорционален объему цементного камня в этих материалах), но все же достаточно велик. Поэтому все важные для практики свойства бетона в той или иной степени зависят от объема и характера структуры его порового пространства [5].

Образование основного объема пор в бетоне связано в основном с избыточным количеством воды, которое вводится в бетонную смесь для придания ей необходимой подвижности. Объем такой воды зависит от водоцементного отношения, содержания воды и цемента, степени гидратации цемента и других факторов. В пределах колебаний расхода воды от 160 до 240 л/м³ и цемента от 300 до 600 кг/м³ объем свободной воды в затвердевшем бетоне в среднем составляет 5–20 % от его общего объема. Поры образуют в цементном камне и бетоне систему сообщающихся капилляров, поэтому их часто называют капиллярными. Размер капиллярных пор колеблется от 0,1–1,0 до 20,0–50,0 мкм и более. В отличие от пор цементного геля, которые характеризуются непрерывностью, капиллярные поры могут иметь прерывистую структуру,

что положительно влияет на снижение проницаемости бетона и повышение его долговечности [6].

В зависимости от условий твердения бетона гелевые, контракционные и капиллярные поры могут быть заполнены либо водой, либо воздухом. Образование в бетоне воздушных пор может быть вызвано несколькими причинами. Так, в бетонной смеси всегда содержится некоторое количество воздуха, который вначале был адсорбирован на поверхности зерен цемента и заполнителей и при перемешивании не был удален вследствие неполного смачивания поверхности зерен, либо при введении специальных (воздухововлекающих) добавок. Эти воздушные поры обычно имеют сферическую форму и размеры 25–500 мкм и более. Объем воздушных пор редко превышает 5 % от объема бетона. Кроме того, в бетонных смесях (особенно жестких) при их уплотнении возможно защемление дополнительного количества воздуха, распределенного в бетоне случайно, поэтому такие пустоты снижают однородность материала и ухудшают его свойства [6].

В результате различных деструктивных процессов возможны разрыхление структуры бетона и образование дополнительного порового пространства, которое обычно заполняется воздухом. К дефектам структуры бетона относятся также седиментационные поры, образуемые в результате наружного и внутреннего водоотделения. При наружном водоотделении часть воды затвердения, обтекая крупный заполнитель, выходит наверх, образуя систему направленных, сообщающихся капиллярных пор. Другая часть воды скапливается под крупным заполнителем, насыщая зоны контакта (внутреннее водоотделение). Седиментационные поры имеют размер 50–100 мкм. Установлено, что чем тоньше прослойка раствора вокруг крупного заполнителя, тем меньше наружное и больше внутреннее водоотделение в бетоне. Согласно [8], седиментационные полости – основные пути проникновения в бетон воды, поскольку в отличие от капилляров в седиментационных порах размером более 50 мкм вода находится в свободном состоянии и может перемещаться под действием силы тяжести или незначительного гидростатического давления. Поэтому седиментационные поры часто играют в бетоне решающую роль в процессах фильтрации, оказывают большое влияние на долговеч-

ность материала и изготовленных из него конструкций.

Кроме указанных выше, возможно появление в бетоне и других дефектов в период его эксплуатации. К ним относятся усадочные, температурные и другие трещины, поры выщелачивания, дефекты, появляющиеся в результате коррозионного воздействия среды, и т. д. Необходимо отметить также, что параметры поровой структуры цементного камня и бетона постоянно изменяются во времени. В частности, по мере гидратации капиллярные поры постепенно замещаются новообразованиями, что ведет к увеличению объема гелевых пор за счет снижения объема капиллярных. При этом уменьшается как общий суммарный объем порового пространства, так и средний размер пор. Одновременно в цементном камне происходит и противоположное действие – процесс «старения», который может вести к увеличению относительного количества крупных капилляров цементного камня.

По форме и взаимному расположению поры и капилляры цементного камня и бетона классифицируют на несколько групп [5]:

- по форме поперечного сечения – ровные трубчатые, бутылкообразные, клиновидные, щелевые и их комбинации;
- по протяженности – прямые, извилистые, петлеобразные;
- по непрерывности – открытые (каналообразующие), тупиковые (открытые с одной стороны), условно закрытые (капилляры, не выявляемые данным методом определения параметров поровой структуры).

Одной из наиболее важных является также классификация пор цементного камня и бетона по их эффективным радиусам. Хотя в настоящее время и нет общепринятой методики деления пор капиллярно-пористых тел по размерам, все же можно отметить, что наиболее полно этот вопрос разработан школами М. М. Дубинина и А. В. Лыкова [9, 10]. По мнению этих ученых, капиллярными называются поры, для которых капиллярный потенциал больше потенциала поля тяжести. В капиллярных порах поверхность жидкости принимает форму, обусловленную силами поверхностного натяжения, и мало искажается за счет силы тяжести. Капиллярные поры делят на микро- и макрокапилляры. Основным критерий при этом делении – отношение пор к явлению капиллярной

конденсации. В результате адсорбции паров воды из воздуха стенки капилляра покрываются слоем влаги толщиной около 0,1 мкм. Если радиус капилляра меньше данной величины, то такой капилляр может быть полностью заполнен жидкостью в результате сорбции ее паров независимо от того, есть ли у капилляра дно или он сквозной. При радиусе пор более 0,1 мкм мениски не смыкаются, и капиллярная конденсация может происходить только в несквозных капиллярах. Таким образом, микрокапилляры с радиусами, меньшими 0,1 мкм, могут заполняться за счет сорбции паров из окружающей среды и образования пленок на стенках. Макрокапилляры с радиусами, большими 0,1 мкм, могут быть заполнены жидкостью только при непосредственном контакте с ней. Кроме того, особенностью макрокапилляров является то, что они не только не сорбируют влагу из влажного воздуха, а наоборот, отдают первоначально находившуюся в них влагу в атмосферу. Поэтому гигроскопичность бетонов и их равновесная влажность зависят в первую очередь от соотношения в них микро- и макрокапилляров.

Важная закономерность явления капиллярной конденсации состоит в том, что оно качественно не связано со смачиваемостью стенок капилляра, т. е. гидрофобные микрокапилляры могут сорбировать влагу из воздуха, а гидрофильные микрокапилляры – отдавать влагу в насыщенную водяными парами атмосферу. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости в капилляре меньше, чем над плоской. Для микрокапилляров с радиусами менее 0,1 мкм давление снижается весьма существенно, в то время как для макрокапилляров снижением давления можно пренебречь. М. М. Дубининым [9] при изучении пор в адсорбентах выявлена группа пор размерами 15–20 Å. Такие поры обнаружены и в цементном камне. Увеличение потенциала адсорбции является причиной объемного заполнения этих пор.

Таким образом, бетон обладает порами самого разного размера – от нескольких десятков ангстрем до долей миллиметра. Важную роль при этом играют структурные составляющие цементного камня. Он состоит из различных твердых фаз, представленных преимущественно субмикрочастицами коллоидной степени дисперсности, способными адсорбционно, осмотически и структурно удерживать (связывать) некоторое количество влаги.

В [11] предлагается дифференцировать в твердеющем цементном камне три основные структурные составляющие:

1) кристаллический сросток, образованный сросшимися друг с другом кристаллами гидроалюминатов кальция, гидроксида кальция, а также гидросульфалюмината и гидросульфогидроксида кальция;

2) тоберморитовый гель, в котором дисперсной фазой являются субмикрочастицы гидросиликатов кальция;

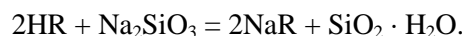
3) не до конца гидратированные зерна цемента.

В тоберморитовом геле дисперсной фазой являются субмикрочастицы гидросиликатов кальция, образующиеся при гидратации силикатных фаз портландцементного клинкера (трехкальциевого и двухкальциевого силикатов). Тоберморитовый гель – основной структурный компонент цементного камня, занимающий примерно 75 % его объема. Наиболее радикальный способ уменьшения количества пор в поверхностном слое бетона – модифицирование этого слоя различными пропиточными составами.

Пропиточные растворы

Пропиточный раствор для поверхностного слоя бетона получен автором статьи из гидрофобизатора, в качестве которого использовали промышленные формы метилсиликоната калия и гидрозоль SiO_2 , который получали двумя способами.

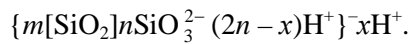
Первый способ [12] заключался в катионировании раствора натриевого жидкого стекла, полученного разбавлением водой исходного промышленного раствора до плотности 1,055 г/см³. Для получения золь применяли ионообменную колонку, заполненную катионитовой смолой КУ-2. Ионообменная реакция на катионите описывается уравнением



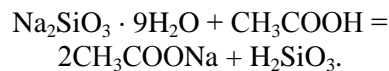
В ходе экспериментов была установлена оптимальная концентрация раствора силиката натрия (6,3–6,5 %). Увеличение данной концентрации раствора Na_2SiO_3 более оптимальной приводило к образованию неустойчивого золь кремниевой кислоты и гелеобразованию в катионитовой колонке. При снижении концентрации раствора менее оптимальной происхо-

дило образование разбавленного малотехнологичного золя. При внесении золя как добавки в пропиточный состав использовали золь кремниевой кислоты с плотностью $1,013 \text{ г/см}^3$ и $\text{pH} = 4,5-5$. Полученный золь применяли в количестве 3–5 % от массы пропиточного состава.

Строение мицеллы золя кремниевой кислоты в [12] выражено формулой



Второй способ [13] заключался в использовании метода титрования слаборазбавленного раствора жидкого стекла уксусной кислотой. Полученный золь представлял собой прозрачную со слабой опалесценцией жидкость с плотностью $1,018 \text{ г/см}^3$ и содержал наночастицы SiO_2 в количестве 0,23 %. Процесс синтеза описывается уравнением



Формула мицеллы кремнезоля, стабилизированного ацетат-ионом, запишется в виде



Наномодифицирующая добавка золя вводилась в комбинированный пропиточный состав в количестве 10 % (по массе). Составы пропиточных растворов и свойства пропиточного дорожного бетона приведены в табл. 1 [14].

Механизм гидрофобной защиты

Капиллярный подсос и интенсивность проникновения воды в поры бетона связаны со смачиванием – первой стадией взаимодействия воды с поверхностью бетона. Это явление имеет место при соприкосновении трех фаз – твердого тела, жидкости и газа (воздуха) – с образованием общей линии раздела [15, 16].

Экспериментальные исследования показали, что наибольшим преимуществом обладают растворы, выполненные на основе кремнийорганических соединений [12]. Поверхностная обработка материалов кремнийорганическими соединениями основана на нерастворимости в воде образующихся на поверхности бетона полимерных пленок и на их специфических свойствах. Так, молекула метилсиликоната калия – дифильная. Углеродные радикалы CH_3 , входящие в состав кремнийорганического соединения, ориентируются в сторону, противоположную поверхности бетона, т. е. в сторону окружающей среды. Кремний кислородные связи SiO , наоборот, ориентированы к поверхности бетона. Благодаря такому расположению молекулы гидрофобизатора поверхность бетона оказывается покрытой гидрофобной пленкой. Толщина пленки $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ на бетоне достигает $1,9 \cdot 10^{-5}$ см. Отдельные звенья $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ имеют толщину $6 \cdot 10^{-8}$ см. Следовательно, толщина пленки в этом случае оказывается примерно от 2 до 300 молекул.

Таблица 1

Составы пропиточных растворов и свойства полученного дорожного бетона
Compositions of impregnating solutions and properties of obtained road concrete

Состав пропиточного раствора	Водопоглощение при капиллярном подсосе, кг/м^3 (СТБ 1263–2001, п. 8.13)	Водопоглощение бетона (ГОСТ 1573.3–78)	Истираемость бетона, г/см^2	Класс бетона по прочности на сжатие (ГОСТ 10181–2012, п. 7.2)	$R_{\text{изг}}$, МПа	Расход пропиточного раствора, л/м^2
Без пропитки	0,36	1,50	0,133	45,30	8,83	–
ТЭОС:этанол = 1:1	0,24	0,73	0,130	48,00	8,95	0,40–0,50
Софлексил-60:вода = 1:10	0,20	0,86	0,120	50,00	9,41	0,20–0,80
Софлексил-60:вода:золь кремнезема = 1:10:1	0,15	0,62	0,120	51,90	9,55	0,20–0,30
Софлексил-Защита	0,17	0,64	0,080	50,20	9,10	0,30–0,35
Софлексил-Защита:золь кремнезема = 10:1	0,07	0,58	0,073	55,20	9,15	0,30–0,35
Софлексил-Защита:ТЭОС = 10:1	0,07	0,60	0,074	55,30	9,50	0,30–0,35

Обозначения:
ТЭОС – тетраэтоксисилан (ТУ 6-09-3687–79).
Софлексил-60 (ТУ 2229-008-42942526–2001) – водный раствор гидратированного метилсиликоната калия с массовой долей основного вещества 58–63 %, $\text{pH} = 14$.
Софлексил-Защита (ТУ 2229-025-42942526–2001, с изм. 1–7) – раствор олигометилгидридсилоксана в органическом растворителе.

По данным исследований [17], пленка воды на поверхности бетона при относительной влажности 80 % составляет $0,4 \cdot 10^{-6}$ см, а при 90 % – $2,7 \cdot 10^{-6}$ см. Водоотталкивающие кремнийорганические пленки очень тонкие. Толщина пленки вычисляется по расходу раствора к весу материала (принимая плотность, равную единице) и составляет от $(0,1-3,1) \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ см. Материалы, гидрофобизированные кремнийорганическими соединениями, практически не увеличиваются в весе, полностью сохраняют внешний вид, пористость и воздухопроницаемость, чем выгодно отличаются от других водостойких покрытий или пропиток (табл. 1).

Гидрофобная пленка мало стирается при трении, не смывается водой, не растворяется ни в каких обычных растворителях, устойчива в широком диапазоне температур (от минус 200 до плюс 300 °С), устойчива к действию окислителей, ультрафиолета, времени и других факторов. Гидрофобные свойства пленки сохраняются на весь период ее существования. На пленку химически действуют только щелочи и сильные минеральные кислоты (концентрированные). Гидрофобная пленка разрушается также плавиковой кислотой.

Вместе с тем проведенные испытания в естественных условиях показали, что со временем гидрофилизация поверхности бетона происходит, главным образом, за счет запыления гидрофобной пленки, осаждения на ее поверхности гидрофильных частиц, содержащихся в атмосферных осадках, а также благодаря механическому разрушению поверхностного слоя вследствие интенсивного истирания, воздействия ветра и дождя. Поэтому срок службы гидроизоляционного слоя зависит от глубины заполнения гидрофобным раствором пор и дефектов поверхности. Многолетние исследования зависимости срока службы защитного слоя от его глубины показали, что чем больше глубина проникновения пропитки, тем дольше срок службы гидрофобизации.

Глубина заполнения пористого материала гидрофобным раствором связана с физическими процессами, происходящими внутри капилляров материала. Аналитические исследования заполнения гидрофобным раствором показывают, что глубина проникновения раствора и скорость заполнения капилляров зависят от радиуса капилляров и вязкости гидрофобной жидкости:

$$h_{\max} = \frac{2\sigma \cos \Theta}{R\rho g(1 + K_0 \operatorname{ctg} \alpha)}; \quad (1)$$

$$\frac{dw}{dt} = K_1 \frac{1}{w} - K_2, \quad (2)$$

где h_{\max} – максимальная глубина проникновения жидкости; σ – поверхностное натяжение; Θ – угол смачивания; R – радиус капилляра; p – капиллярное давление, создаваемое жидкостью; K_0 – коэффициент трения мениска; α – угол, составленный капилляром с горизонтом;

$$K_1 = \frac{2\pi^2 \sigma p^2 \cos \Theta N R_c^5}{8\eta};$$

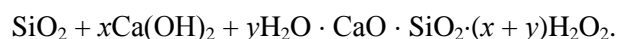
$$K_2 = \frac{\pi p^2}{8\eta} \sum_{n=1}^N R_n^4 g \sin \alpha (1 + \operatorname{ctg} \alpha);$$

N – число капилляров в сечении площадью 1 см²; η – вязкость.

Вместе с тем автор статьи считает, что коррозионная стойкость поверхностного слоя дорожного цементобетона может быть повышена (кроме традиционного применения гидрофобизаторов) также путем использования химического упрочнения этого слоя – за счет введения в пропиточный состав золя кремнезема. Известно, что при твердении бетона протекают процессы гидролиза силикатов кальция с образованием большого количества гидроксида кальция, который не обладает вяжущими свойствами. Образующийся гидроксид кальция можно связать в низкоосновные гидросиликаты кальция путем добавки в гидрофобизатор при пропитке золя кремнезема или нанопорошка SiO₂, которые производятся в промышленном масштабе.

Структурообразование в затвердевшем бетоне в присутствии кремнезоля

Кремнезоль легко вступает в реакцию с гидроксидом кальция, который образуется в процессе гидратации цемента, повышая тем самым количество гидратированных силикатов типа CSH в результате реакции



Эта вновь образовавшаяся фаза CSH отлична по составу от аналогичной CSH-фазы, полученной в результате гидратации цемента. Как следствие, вновь образовавшаяся фаза CSH обладает способностью присоединять другие ионы, особенно щелочи, что имеет существенное значение в связи с применением золя для уменьшения расширения, вызванного реакциями между щелочами и заполнителем. Пуццолановая реакция золя является наиболее интен-

сивной в течение первых двух недель после пропитки. Тем не менее следует подчеркнуть, что с учетом необходимости защиты арматуры содержание золя в пропиточном составе не должно превышать 7–10 %.

Как уже отмечалось, прочность переходной зоны между цементным раствором и крупным заполнителем меньше прочности самого раствора. Эта зона содержит больше пустых пространств, образующихся вследствие скопления свободной воды около зерен заполнителя, а также сложностей, связанных с более плотной упаковкой частиц у его поверхности. В этом пространстве скапливается больше частиц портландита. В случае отсутствия добавки золя в данной области образуются крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ориентированные параллельно поверхности заполнителя или арматуры. Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем образующиеся силикаты кальция CSH. Именно поэтому переходная зона является самым слабым звеном в обычном бетоне. Добавка золя даже в количестве 2–5 % приводит к уплотнению структуры переходной зоны за счет заполнения свободных пространств. Поэтому уменьшается содержание портландита в зоне контакта цемента и зерен заполнителя, что обуславливает упрочнение этой слабой зоны бетона. В результате снижается пористость переходной зоны и повышается сцепление цементного теста с заполнителем и арматурой.

Пуццолановые реакции как фактор химического воздействия вызывают дальнейшее повышение прочности и долговечности бетона. Считается, что в течение первых семи дней твердения воздействие золя на свойства бетона имеет в основном физический характер, а позднее – как физический, так и химический. В результате физического и химического воздействий происходит благоприятное изменение микроструктуры теста, связанное со значительным уменьшением пористости в зоне капиллярных пор. Изменение структуры пор в бетоне рассматривается многими исследователями как главный фактор влияния на механические свойства и прочность бетона. Эти изменения находят свое отражение в снижении проницаемости бетона, а также в уменьшении коэффициентов диффузии ионов хлора. В свою очередь снижение водопроницаемости способствует повышению стойкости бетона к воздействиям агрессивных сред и морозостойкости.

Исследование микроструктуры бетона показало, что состав с оптимальной дозировкой нанодисперсного кремнезема отличается более

плотной матрицей цементирующего вещества и особенной морфологией новообразований модифицированного цементного камня, тогда как контрольные образцы характеризовались более рыхлой и дефектной структурой. Образующаяся плотная малодефектная структура отличается наличием новообразований, характерных для гидросиликатов кальция, представленных в виде игольчатых кристаллов, армирующих бетон (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Снижение прочностных характеристик и износостойкости дорожного бетона связано с наличием пор, а также микро- и макрокапилляров, которые образуются в процессе получения бетона, его укладки и эксплуатации.

2. Обоснована возможность уменьшения пористости поверхностного слоя дорожного бетона путем его пропитки составами, содержащими гидрофобизатор и золь кремнезема.

3. В качестве гидрофобизатора использовались выпускаемые промышленностью метилсиликонат калия, олигометилгидридсиликонат, ТЭОС, которые создают на поверхности пор бетона труднорастворимую пленку, препятствующую проникновению воды в бетон.

4. Образующийся в процессе растворения и гидролиза минералов цементного клинкера гидроксид кальция связывается в гидросиликаты, содержащиеся в пропитанном растворе золем кремнезема. Эти гидросиликаты кальматируют поры бетона и упрочняют его поверхностный слой за счет дополнительной твердой фазы, по химическому составу родственной гидросиликатам кальция, образующимся при твердении цемента.

5. Показано, что основным технологическим фактором, влияющим на проникновение пропитанного раствора в обрабатываемый бетон, является вязкость раствора, зависящая от концентрации действующих веществ (метилсиликоната калия, олигометилгидридсиликоната, ТЭОС и золя кремнезема).

6. Установлено, что из параметров структуры материала наибольшее влияние на глубину пропитки оказывает не только количество, но и распределение по размерам пор и капилляров в диапазонах радиусов 0,1–50,0 мкм.

7. Проведенные испытания пропиточных составов на основе гидрофобизаторов метилсиликоната калия, олигометилгидридсиликоната, ТЭОС и золя кремнезема подтвердили их эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахвердов, И. Н. Влияние дисперсности цемента на структурообразование цементного камня и пористости последнего на прочность бетона / И. Н. Ахвердов, М. А. Шалимо, Т. Е. Шалимо // Тезисы Всесоюзного совещания по современной технологии бетона. М., 1965.
2. Бунин, М. В. Структура и механические свойства цементных бетонов / М. В. Бунин, И. М. Грушко, А. Г. Ильин // Структура и механические свойства цементных бетонов. Харьков: Харьк. ун-т, 1968. 199 с.
3. Водонепроницаемость высокопрочного бетона при высоких гидростатических давлениях / М. К. Шаровар [и др.] // Бетон и железобетон. 1976. № 5. С. 20–21.
4. Шестоперов, С. В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С. В. Шестоперов. М.: Транспорт, 1966. 500 с.
5. Беркман, А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. М., 1962. 168 с.
6. Лайдобон, Ч. С. Поверхностная модификация бетона высоковязкими составами / Ч. С. Лайдобон. Иркутск, 2005. 290 с.
7. Королев, А. С. О новом подходе в математическом прогнозировании водонепроницаемости цементных композитов / А. С. Королев // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Строительство и архитектура. 2008. № 25. С. 31–36.
8. Стольников, В. В. Седиментационные процессы в бетонной смеси и их влияние на формирование структуры бетона и его водонепроницаемость / В. В. Стольников, П. А. Ребиндер, Е. В. Лавринович // Труды ВНИИГ, Ленинград. 1952. № 47.
9. Дубинин, М. М. Пористая структура и свойства материалов / М. М. Дубинин // RILEM-JUPAC: Междунар. симпозиум. Прага, 1973. С. 56–63.
10. Лыков, А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. М.: Энергия, 1968. 471 с.
11. Ершова, С. Г. Обеспечение эффективной гидрофобной защиты неорганических строительных материалов / С. Г. Ершова. Новосибирск, 2006. 174 с.
12. Соловьева, В. Я. Новые добавки полуфункционального действия, улучшающие деформативные характеристики бетона / В. Я. Соловьева, Т. В. Смирнова, И. В. Степанова // II Междунар. науч.-практ. конф. «Бетон и железобетон»: тез. докл. Р-н-Д, 2002. С. 312–322.
13. Баженов, Ю. М. Исследование наномодифицированного мелкозернистого бетона / Ю. М. Баженов, Н. П. Лукутцова, Е. Г. Матвеева // Вестник МГСУ. 2010. Т. 2, № 4. С. 415–418.
14. Бетоны конструкционные тяжелые. Технические условия: СТБ 1544–2005. Введ. 01.07.2005. Минск: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 2005. 17 с.
15. Пашенко, А. А. Кремнийорганические защитные покрытия / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков. Киев: Техника, 1969. 251 с.
16. Пашенко, А. А. Кремнийорганические гидрофобизаторы в строительстве / А. А. Пашенко. Алма-Ата: Казахстан, 1968. 178 с.
17. Вершинина, О. С. Применение кремнийорганических соединений в строительстве / О. С. Вершинина. М., 1989. 62 с.

Поступила 26.01.2017

Подписана в печать 24.03.2017

Опубликована онлайн 28.03.2017

REFERENCES

1. Akhverdov I. N., Shalimo M. A., Shalimo T. E. (1965) Influence of Cement Dispersion Ability on Structure Formation of Hardened Cement Paste and its Porosity on Concrete Strength. *Tezisy Vsesoyuznogo Soveshchaniya po Sovremennoi Tekhnologii Betona* [Abstracts of All-Union Meeting on Modern Concrete Technologies]. Moscow, 1965 (in Russian).
2. Bunine M. V., Grushko I. M., Ilyin A. G. (1968) *Structure and Mechanical Properties of Cement Concrete*. Kharkov, Publishing House of Kharkov University. 199 (in Russian).
3. Sharovar M. K., Ivanov F. M., Moskvina, V. M., Savvina Yu. A. (1976) Water Permeability of High-Strength Concrete at High Hydrostatic Pressures. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], (5), 20–21 (in Russian).
4. Shestoperov S. V. (1966) *Concrete Longevity in Transport Works*. Moscow, Transport. 500 (in Russian).
5. Berkman A. S., Melnikova I. G. (1962) *Structure and Frost Resistance of Wall Materials*. Moscow, Gosstroizdat. 168 (in Russian).
6. Laydobon Ch. S. (2005) *Surface Modification of Concrete while Using High-Viscosity Compositions*. Irkutsk. 290 (in Russian).
7. Korolev A. S. (2008) On New Approach to Mathematical Prediction of Cement Composite Water Permeability. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gos. Un-ta. Seriya "Stroitelstvo i Arkhitektura"* [Bulletin of South Ural State University. Series "Construction and Architecture"], (25), 31–36 (in Russian).
8. Stolnikov V. V., Rebinde P. A., Lavrinovich E. V. (1952) Sedimentation Processes in Concrete Mixture and their Influence on Formation of Concrete Structure and its Water Permeability. *Proceedings of All-Union Scientific-Research Institute of Hydrotechnics*. Leningrad, (47) (in Russian).
9. Dubinine M. M. (1973) Porous Structure and Material Properties. *RILEM-JUPAC: International Symposium*. Prague, 56–63 (in Russian).
10. Lykov A. V. (1968) *Drying Theory*. Moscow, Energiya Publ. 471 (in Russian).
11. Ershova S. G. (2006) *Provision of Efficient Water-Repelling Protection for Non-Organic Construction Materials*. Novosibirsk, 2006. 174 (in Russian).
12. Solovyova V. Ya., Smirnova T. V., Stepanova I. V. (2002) New Semi-Functional Additives Improving Stress-Related Concrete Characteristics. II *Mezhdunar. Nauch.-Prakt. Konf. "Beton i Zhelezobeton": Tezisy Dokladov* [2nd International Scientific and Practical Conference "Concrete and Reinforced Concrete". Abstracts of Reports]. Rostov-on-Don, 312–322 (in Russian).
13. Bazhenov Yu. M., Lukutsova N. P., Matveeva E. G. (2010) Investigations on Nano-Modified Fine Grain Concrete. *Vestnik MGSU* [Bulletin of Moscow State University of Civil Engineering], 2 (4), 415–418 (in Russian).
14. СТБ 1544–2005 [Standards of the Republic of Belarus]. *Constructional Heavy-Weight Concrete. Technical Specifications*. Minsk, Ministry of Architecture and Construction of the Republic of Belarus. 2005. 17 (in Russian).
15. Pashchenko A. A., Voronkov M. G. (1969) *Organic-Silicon Protection Coatings*. Kiev, Tekhnika Publ. 251 (in Russian).
16. Pashchenko A. A. (1968) *Organic-Silicon Hydrophobisators in Construction*. Alma-Ata, Kazakhstan Publ. 178 (in Russian).
17. Vershinina O. S. (1989) *Application of Organic-Silicon Compounds in Construction*. Moscow, The Central Interdepartmental Institute for Advanced Training of Leaders and Construction Specialists at the MISI them. V. V. Kuybysheva. 62 (in Russian).

Received: 26.01.2017

Accepted: 24.03.2017

Published online: 28.03.2017