

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «БИЙТРОН»

М.С. Дунин, А.М. Белоусов

Начиная с 30-х годов XX века, ведется разработка гидроизоляционных составов пенетрирующего класса. В последние годы на рынке России появилось довольно много импортных и отечественных составов этого класса. Но, при ближайшем знакомстве с составами выясняется, что они имеют довольно узко направленное назначение в использовании. Особенно это проявилось при ремонте промышленных очистных сооружений предприятий, эксплуатирующихся на открытом воздухе в суровых климатических условиях. В этих сооружениях бетон подвергается знакопеременным тепловым нагрузкам, контактирует с "букетом" агрессивных жидкостей и газов.

При ремонтно-восстановительных работах бытует мнение, что достаточно залатать трещины, раковины, сколы и т.п. и бетонная конструкция будет герметична. Эти операции при ремонте необходимы, но не достаточны - жидкость проникает как через основной материал конструкции, так и через ремонтный. При кажущейся простоте технологии производства гидроизоляционных составов - подготовка дозирования, перемешивания, упаковка - в действительности ее можно с уверенностью отнести к наукоемким как за счет сложности физико-химических процессов составляющих основу структуры образования композиций, так и за счет культуры ведения технологического процесса при изготовлении и использовании. Для того, чтобы оптимизировать гидроизоляционные составы и технологию их использования, потребовалось более детальное рассмотрение химико-физических процессов проникновения жидкости и механизма разрушения. Некоторые результаты исследований могут быть интересны для потребителей подобных составов.

Кажущиеся внешне монолитными строительные конструкции, изготовленные с использованием минерального связующего - цемента, в действительности являются капиллярно-пористыми, характеризующиеся широким диапазоном хаотически соединенных пустот.

Пористость бетонных изделий происходит из следующих факторов:

- поры от пузырьков воздуха, вовлеченные в бетон заполнителем;

- поры, получающиеся после испарения излишков воды, так как количество воды, используемое для гидратации цементного вяжущего значительно меньше, чем количество воды затворения. Поэтому часть воды, не используется в реакции, а испаряется, образуя систему не замкнутых пор;

- контракционная пористость. Бетон при твердении сжимается, но не за счет уменьшения объема изделия, а за счет увеличения внутренней пористости.

Изучению механизма перемещения жидкости внутри капиллярно-пористых строительных конструкций посвящены многочисленные исследования [1, 2, 3].

Особую роль в процессе проникновения жидкости играют капилляры цементного камня - основного гаранта прочности. Размеры капилляров чрезвычайно разнообразны. Они могут различаться по величине от нескольких ангстрем до нескольких десятков мкм. Известны наблюдения, которые утверждают о наличии в общем объеме цементного камня в конце гидратации более 40 % пор размером от 1 нм до 1мм.

Условно капилляры и поры подразделяют:

- гелевые (1-10 нм) возникают в результате образования цементного геля. Внутри поры заполнены малоподвижной жидкостью;

- усадочные (10-100 мкм) обусловлены избытком воды при затворении цемента, которая после гидратации цементного камня физически не связана в гелевых структурах. При эксплуатации оставшаяся в капиллярах вода может мигрировать внутри монолита в жидком виде или в виде паров.

Интенсивность и глубина перемещения жидкости по объему конструкции определяется многочисленными физико-химическими факторами: перепад давления, температуры по длине капилляра, коэффициент смачивания на границе сред и др.[4, 5]. Во многом определяющим в механизме переноса является радиус капилляра. Для капилляров радиусом более 10^{-3} см действуют законы классической гидравлики, для меньших радиусов - законы капиллярных явлений, а при очень

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «БИЙТРОН»

малых радиусах меньше 10^{-5} см – законы диффузии, осмоса.

Для исследований процесса особое внимание было обращено на капилляры, имеющие субмикроскопические ($5 < r < 100$ нм) и микроскопические > 100 нм размеры.

Для таких размеров при нормальном барометрическом давлении теряется способность к капиллярной конденсации влаги, т.е. влага не может накапливаться в капилляре в виде жидкости из влажного воздуха, а может заполнить его только при непосредственном соприкосновении с капилляром. Однако при температуре ниже точки росы в строительной конструкции происходит конденсация атмосферного водяного пара. С уменьшением величины капилляра усиливаются капиллярные явления - вызываемые влиянием сил межмолекулярного взаимодействия свободной поверхности жидкости, поверхности раздела границ воды с поверхностью цементного камня. В результате чего возникает капиллярное давление, которое вызывает миграцию воды через поры, капилляры бетона. Высота подъема жидкости в капилляре определяется формулой Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r \cdot q \cdot (\rho_1 - \rho_2)},$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом; Θ - краевой угол смачивания; r - радиус капилляра; q - ускорение свободного падения; ρ_1 и ρ_2 - плотность жидкости и ее пара.

Из формулы следует, что подъем жидкости может происходить без перепада внешнего давления, а за счет внутрикапиллярного давления с преодолением сил гравитации и может достигать высоты несколько метров. Подъем жидкости прекращается при достижении равновесного состояния системы. Равновесие может нарушиться при изменении внешних факторов: гидрогеологического режима эксплуатации, температуры, интенсивности испарения с зеркала жидкости в капилляре и т.п.

По мере уменьшения размеров пор и микротрещин в бетоне влияние на проницаемость внешнего давления уменьшается, а капиллярного возрастает и подсос воды по высоте увеличивается, но не беспредельно. Для каждой жидкости существуют эффективные диаметры (вода – 0,32 нм, толуол – 0,77 нм) через которые жидкость не может проникнуть. Поскольку размеры молекул пара меньше молекул жидкости, конструкция остается герметичной только для жидкости.

Однако при определенных условиях влага из воздуха может конденсироваться в мелких капиллярах, переходя из газообразного состояния в жидкое. Следовательно, в общем виде следует ожидать, что при отрицательных температурах конденсированная вода превращается в лед и создает напряжения разрушения. С другой стороны из уравнения Кельвина, устанавливающего связь между температурой фазового превращения и радиусом капилляра, в котором находится сорбированное вещество, следует, что чем меньше капилляр, тем больше может переохладиться находящаяся в нем вода, сдвигая точку фазового перехода системы "жидкость-лед". Теоретически для пор диаметром 1,5-5 нанометров эта точка находится в пределах от -60°C до -30°C .

Можно сделать вывод, что для повышения морозостойкости, водо- (агрессивно-) непроницаемости необходимо уменьшить радиусы капилляров ниже критических. Сольватная теория процессов твердения цементного камня обосновывает незавершенность реакции гидратации. Затворение цемента водой происходит одномоментно, а реакция растворения его, как вяжущего, и схватывание протекает растянуто по времени, эстафетно. В результате в бетоне присутствуют продукты незавершенных фаз состояния. Наибольший интерес представляет не прогидратированный CaO , находящийся на внутренней поверхности капилляра. При соответствующем подборе, состав в виде солевого раствора, попавший в капилляр, вступает в контакт с CaO и вызывает на стенках рост малорастворимых кристаллов гидрокселей, перекрывающих сечение капилляра и вытесняющих воду.

При осаждении солевого раствора на стенки капилляра образуются, в основном, игольчатые кристаллы гидроалюминатов. Можно считать, что после нанесения слоя пенетрирующего свойства на поверхность в приграничном объеме защищаемого материала, воздействие солей раствора в первое время носит физический характер, а позднее, как физический, так и химический. В результате физических законов, концентрированные растворы всасываются в капилляр и при поступлении новой порции жидкости за счет осмоса проникают глубоко в объем защищаемого материала. В результате физического и химического воздействия происходят благоприятные изменения микроструктуры цементного теста, связанные со значительным уменьшением пористости в зоне ка-

пиллярных пор. Изменения структуры пор в бетоне приводит к снижению водонепроницаемости. В свою очередь, это способствует повышению стойкости бетона к воздействию агрессивных сред и других деструктивных технических факторов.

Таким образом, сформулирован алгоритм развития процесса герметизации:

- заполнить капилляр водой;
- нанести на поверхность концентрат водорастворимых солей;
- обеспечить надежный контакт с поверхностью, чтобы организовать движение солей по капилляру;
- создать условия прохождения химических реакций солей между собой и компонентами защищаемого материала с образованием кристаллов;
- добавлять в защитный слой воду, так как при росте кристаллов часть воды переходит межкристаллитное состояние и снижается подвижность;
- успеть, пока не загерметизировался капилляр на входе, максимально подать раствор солей во внутрь объема защищаемой конструкции.

Центральными задачами исследований при разработке новых пенетрирующих составов явились:

- выбор солей и их соотношений, обеспечивающих их совместное максимально длительное хранение в сухом виде без потерь химической активности;
- обеспечение такой скорости кристаллизации при которой раствор солей проникает внутрь объема на максимальную глубину;
- вступление в химические реакции в определенной последовательности;
- определение такого количества растворов солей, чтобы их было достаточно, чтобы получить кристаллы в капилляре в количестве не создающем напряженное состояние;
- обеспечение хорошей адгезии состава с защищаемой поверхностью.

В результате исследований получен базовый состав «БИЙТРОН» выгодно отличающийся от конкурирующих. Состав включает в себя сбалансированную смесь ионогенных нитратов и карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов, которые, растворяясь, реагируют с компонентами кальция, оксидами металлов в бетоне.

Компоненты состава оптимизированы не только по химическому составу, но и по воздействию на физические процессы. Так, для того, чтобы обеспечить лучшее проникнове-

ние в капилляры, особенно тупиковые, в состав включены гидрофильные реагенты, уменьшающие краевой угол смачивания.

Для придания особых эксплуатационных свойств в составы "БИЙТРОН" могут вводиться порошкообразная целлюлоза и ее волокна, минералы (кварцевый песок волластонит, гранат и др.). Для оптимизации использования составов типа "БИЙТРОН" имеет смысл более подробно рассмотреть процесс герметизации во времени.

В практике при покрытии пористых материалов может быть два варианта:

- 1) жидкость поступает на поверхность защищаемой конструкции (активная протечка);
- 2) жидкость поступает с противоположной стороны защищаемой конструкции (пассивная протечка).

В обоих случаях перед нанесением необходимо вскрыть капилляры на защищаемой поверхности.

После затворения состава водой он в виде слоя наносится кистью, шпателем, торкетом на защищаемую поверхность.

При варианте № 2 за счет химических диффузионных процессов (осмос) раствор солей из слоя состава поступает по капилляру навстречу жидкости во внутрь защищаемой конструкции. Концентрация солей на входе в капилляр максимальная, в конце капилляра - нулевая. С течением времени концентрация солей на входе уменьшается, а концентрация внутри капилляра увеличивается. Таким образом, за счет осмоса происходит увеличение концентрации солей на встречу жидкости. При контакте солей с компонентами защищаемого материала происходит рост кристаллов, которые вытесняют жидкость из капилляра. В итоге увеличивается сопротивление - уменьшается проходимость капилляра.

При варианте № 1, когда перед началом проведения ремонтных работ капилляр сухой, необходимо предварительно хорошо увлажнить поверхность - пропитать капилляры.

Вода в твердеющем составе "БИЙТРОН" условно подразделяется на "испаряемую" и "не испаряемую" - химически связанную. По мере твердения количество химически связанной увеличивается. После нанесения состава процесс проникновения раствора солей начинает поступать в капилляр, но если не добавлять воду процесс прекращается, как только израсходуется вода на образование кристаллов. Поэтому для нормальной (глубинной) герметизации необходимо дополни-

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «БИЙТРОН»

тельно смачивать обрабатываемую поверхность. При этом очень важно смачивание поверхности обеспечивать в первые часы после нанесения, чтобы использовать минимальное сопротивление капилляра на входе, пока он не будет загерметизирован кристаллами. Также отрицательное влияние имеет испарение воды вскоре после укладки на структуру. Интенсивное испарение в первые часы и подсос воздуха увеличивает крупнокапиллярную пористость и, как следствие, снижает водонепроницаемость и морозостойкость.

Экспериментальными исследованиями установлена взаимосвязь между кинетикой набора прочности и условиями увлажнения состава «БИЙТРОН» после нанесения на поверхность. Если испарение в первые часы после нанесения его велико, то набор прочности затормаживается. Прочность покрытия его, адгезия при обезвоживании снижается, а при последующем увлажнении начинает снова расти, не достигая прочности влажного хранения. Последнее в значительной мере зависит от массообмена с окружающей средой. В условиях сухого жаркого климата при прямой солнечной радиации отрицательно влияет как недостаток, так и избыток воды. При недостатке воды снижается пенетрирующий эффект состава в защищаемую поверхность; а при большом количестве воды возникающие при разогреве давление воды и паро-воздушной смеси может достигнуть значительных величин и вызовет расширение состава, нарушение его структуры и ухудшение свойств.

Химические реакции, происходящие в капилляре, имеют эстафетный характер - новые соединения образуются не одновременно, а последовательно. Процесс кристаллизации также требует времени. В конкурирующих составах подобного типа, как достоинство, отмечается большая скорость твердения по сравнению с составами "БИЙТРОН". Наши исследования показывают, что при большой скорости твердения в устье капилляра образуются кристаллы, которые увеличивают гидравлическое сопротивление, тормозя перемещение раствора солей в глубину защищаемого материала. Поэтому, для обеспечения глубинной пенетрации, если нет необходимости, не следует ускорять процесс, рис. 1.

Герметизация, защищаемой конструкции нарастает по времени, происходит постепенное самозалечивание протечек. В отдельных случаях желаемый результат может быть достигнут через 1,5-2 мес. Как следствие, при эксплуатации, как только возникает новый

контакт с водой, возобновляется химическая реакция, и процесс уплотнения структуры материала развивается в глубину. Визуализация изменений структуры с использованием сканирующего электронного микроскопа показывает игольчатые образования в капиллярах на глубине более 150 мм от нанесенного слоя герметика. Механические повреждения обработанной поверхности не нарушают гидроизоляцию, образовавшуюся внутри конструкции. Это обеспечивает на весь период эксплуатации водонепроницаемость выше 20 МПа и морозостойкость более F300.

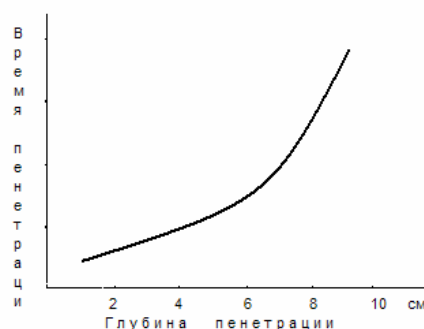


Рисунок 1 – Зависимость глубины пенетрации от продолжительности процесса

Следует отметить универсальность состава герметика: он может применяться не только как вторичная, но и как первичная гидроизоляция, при этом он вводится в состав бетона или раствора. В случае применения герметика в качестве добавки, водонепроницаемость и морозостойкость основного материала становятся такими же, как и при применении герметика в качестве покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов А.Н. О механизме фильтрации воды через бетон. Гидротехническое строительство, 1968 № 5.
2. Комохов П.Г. Структура водонепроницаемого бетона. Сб. докладов "Гидроизоляционные материалы - XXI век", СПб., 2001.
3. Бриллинг Р.Г. Воздухопроницаемость строительных материалов //Исследование по строительной физике. М., 1952.
4. Карпов А.В., Дунин М.С. Разработка и применение гидроизоляционных материалов серии «АКВАТРОН», Бетон на рубеже третьего тысячелетия. Материалы 1-й Всерос. конф. По проблемам бетона и железобетона. Москва. Ассоциация «Железобетон» 2001.
5. Дунин М.С., Аманбаев А.А. Физико-химические аспекты эффективного использования гидроизоляционных материалов проникающего действия. Материалы 5-й Международной научно-технической конференции. СПб., 2003.