

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет–УПИ  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»  
Факультет строительного материаловедения

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ДО И  
ПОСЛЕ НАНЕСЕНИЯ ПРОНИКАЮЩЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СМЕСИ  
«ПЕНЕТРОН»**

О Т Ч Е Т  
по научно-исследовательской работе

Руководитель работы:

Декан факультета строительного  
материаловедения, зав. кафедрой  
«Материаловедение в строительстве»,  
Почетный строитель России, проф., д.т.н.



Ф.Д. Капустин

Ответственный исполнитель:

Доцент кафедры «Технология вяжущих  
материалов и строительных изделий», к.т.н.

А.М. Спиридонова

Екатеринбург, 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	3
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ.....	9
1.1. Коррозия бетона и меры защиты .....	9
1.2. Система материалов «ПЕНЕТРОН» .....	14
1.2.1. Сведения о материалах системы «ПЕНЕТРОН».....	14
1.2.2. Принцип действия материалов системы «ПЕНЕТРОН».....	16
2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	19
3. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	20
3.1. Характеристика цемента.....	20
3.2. Состав сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон».....	21
3.3. Методики исследований.....	22
4. ВЛИЯНИЕ СУХОЙ ПРОНИКАЮЩЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СМЕСИ ПЕНЕТРОН НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ.....	27
4.1. Свойства цементного камня в возрасте 7 суток .....	27
4.2. Свойства цементного камня, обработанного раствором сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон», в возрасте 14, 28, 60, 90, 180 и 360 суток.....	29
4.3. Особенности состава цементного камня после нанесения раствора сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» в возрасте 14, 28, 60, 90, 180 и 360 суток .....	33
4.4. Содержание этtringита в цементном камне, необработанном и обработанном раствором сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон»..	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	43

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Капустин Ф.Л., декан факультета строительного материаловедения, зав. кафедрой «Материаловедение в строительстве» УГТУ–УПИ, д.т.н., профессор – общее руководство, разработка программы исследований, обсуждение и анализ результатов, редактирование отчета;

Спиридонова А.М., доцент кафедры «Технология вяжущих материалов и строительных изделий» УГТУ–УПИ, к.т.н. – разработка программы исследований, подбор методик исследований, обработка и анализ результатов экспериментов, написание отчета;

Метелева Л.Е., учебный мастер кафедры «Технология вяжущих материалов и строительных изделий» УГТУ–УПИ – выполнение экспериментов и химических анализов, определение свойств цементного камня.

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей работе были использованы следующие стандарты:

ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введ. 01.01.1987. М.: Изд-во стандартов, 1987.

ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Введ. 01.01.1978. М.: Изд-во стандартов, 1976.

ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Введ. 01.07.1983. М.: Изд-во стандартов, 1983.

ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. Введ. 01.07.1991. М.: Изд-во стандартов, 1991.

ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 01.09.2004. М.: ФГУП ЦПП, 2004.

ГОСТ 30515-97. Цементы. Общие технические условия. Введ. 01.10.1998. М.: ГУП ЦПП, 1998.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

УГТУ–УПИ – государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет–УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»;

ГСАК – гидросульфоалюминат кальция;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

АМД – активная минеральная добавка;

$\Delta m_{\text{прк}}$  – потери массы при прокаливании;

ПЦ – портландцемент;

$C_3S$  –  $3CaO \cdot SiO_2$ ;

$C_2S$  –  $2CaO \cdot SiO_2$ ;

$C_3A$  –  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ;

$C_4AF$  –  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ;

$Ca(OH)_2$  – гидроксид кальция.

## ВВЕДЕНИЕ

В России в больших масштабах и различных формах ведется капитальное строительство с применением различных материалов. Из всех строительных материалов ведущую роль имеют бетон и железобетон, которые составляют примерно 70% из всех изделий и конструкций. Среди них наиболее широко применяется тяжелый бетон на цементном выжущем. Важнейшим свойством этих бетонов является долговечность, выражаемая в десятилетиях и более. Однако при эксплуатации бетонных и железобетонных изделий и конструкций, наряду с упрочнением структуры, под влиянием химических реакций и физико-химических явлений наблюдаются процессы деструкции.

Бетон и цементный камень, как его матричная часть, подвержены в эксплуатационных условиях коррозионному воздействию различных сред, особенно минерализованной воды и органических кислот. Негативное влияние на структуру цементного камня оказывают также пресная вода, водные растворы электролитов, твердые высокодисперсные вещества, способные образовывать во влажных условиях прослойки из истинных и коллоидных растворов.

Повышенная стойкость бетонов к процессам коррозии достигается рядом технологических мероприятий, среди которых важное значение имеют проникающие капиллярные сухие строительные смеси уплотняющие структуру бетона. Наряду с существующими традиционными мероприятиями для антикоррозионной защиты монолитных и сборных бетонных и железобетонных сооружений, к которым предъявляются повышенные требования по водонепроницаемости и коррозионной стойкости, рекомендуется использовать сухие проникающие капиллярные смеси системы «Пенетрон».

Разработчиком и первым производителем материалов системы «Пенетрон» является компания ICS/Penetron International Ltd (США), которая сертифицирована по системе менеджмента качества ISO 9001-2000. В России материалы

системы «Пенетрон» используются с 1984 года. В 2004 году были введены в эксплуатацию первые линии Завода гидроизоляционных материалов «Пенетрон» (г. Екатеринбург) входящего в Группу компаний «Пенетрон-Россия», которая также сертифицирована по системе менеджмента качества ISO 9001-2008.

Действие материала «Пенетрон» основано, в основном, на осмотическом давлении, реакциях в твердом состоянии и броуновском движении. Химические компоненты сухой смеси «Пенетрон», растворяясь в воде, глубоко проникают в структуру бетона и вступают в реакцию с составными частями продуктов твердения цементного камня. В ходе реакции формируются водонерастворимые кристаллогидраты, которые заполняют поры, капилляры, трещины бетона до 0,5 мм, а также препятствуют фильтрации воды, даже при наличии высокого гидростатического давления. При этом образовавшиеся кристаллогидраты становятся составной частью бетонной структуры, уплотняя ее. При появлении в цементном камне новых порций воды процесс формирования кристаллов возобновляется и бетон приобретает способность к «самозалечиванию».

По нашему предварительному предположению, такими новообразованиями в цементном камне являются гидросульфоалюминаты кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  (эттрингит) или  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Особый интерес представляет эттрингит, образующийся с увеличением объема в 1,5-3 раза по сравнению гидроалюминатом кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , на основе которого он образуется. Эттрингит в цементном камне может играть как конструктивную, так и деструктивную роль.

Конструктивные свойства эттрингита заключаются в том, что он нерастворим в воде и поры, заполненные им, в виде комплексов дендритных кристаллов, не пропускают воду, а бетон сохраняет водо- и паронепроницаемость. Деструкция цементного камня под влиянием эттрингита обусловлена увеличением его объема при кристаллизации гидросульфоалюмината. Деструктивная роль эттрингита может значительно быть уменьшена при поверхностной обра-

ботке бетонных поверхностей методами вторичной защиты (мембраны или пропитки).

Цель работы – определить состав кристаллогидратов и количество этtringита в цементном камне после нанесения водного раствора сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон».

Данная научно-исследовательская работа посвящена определению количества трехсульфатной формы ГСАК в цементном камне до и после нанесения проникающей капиллярной смеси «Пенетрон». Определение содержания в цементном камне этtringита проводили по методике Х.Г. Раудоя и Е.Г. Оямаа, основанной на практически полной растворимости ГСАК в этиленгликоле. В работе выполнен также рентгенофазовый анализ продуктов твердения и изучены физико-механические свойства цементного камня до и после нанесения проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» в возрасте от 28 до 360 суток.



# 1. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ

## 1.1. Коррозия бетона и меры защиты

Бетоны и цементный камень, как связующая часть, в эксплуатационных условиях подвержены коррозионному воздействию различных сред, особенно под влиянием минерализованной воды в морских сооружениях (молы, причалы, эстакады со свайным основанием и железобетонным верхним строением, портовые конструкции). Также возможно разрушение бетона под воздействием минеральных кислот при эксплуатации резервуаров, башен и других сооружений в химической промышленности. На бетон оказывают коррозионное воздействие органические кислоты и биосфера, особенно, при работе в торфяных грунтах, на предприятиях пищевой промышленности. Негативное влияние могут оказать на состав и структуру цементного камня в бетонах щелочная среда, пресная вода, которая фильтруется сквозь него, и особенно водные растворы электролитов.

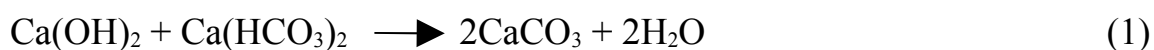
Коррозионное влияние на бетонные конструкции оказывают газы и аэрозоли солей. Агрессивное воздействие также оказывают твердые, особенно высокодисперсные вещества, способные образовывать во влажных условиях прослойки из истинных и коллоидных растворов. Кроме химических реакций возможны сорбционные процессы с поглощением из среды ПАВ, сопровождающиеся физическим нарушением сплошности контактов в цементном камне и ускорением развития дефектов в структуре бетона.

Сущность коррозионного воздействия различных агрессивных факторов выражается либо в растворении структурных компонентов цементного камня и последующего процесса вымывания раствора силой напора или под влиянием диффузии, либо в образовании новых химических соединений в цементном камне, способных растворяться в жидкой омывающей среде, например, в воде. Также возможно образование тончайшей суспензии и вынос ее под влиянием диффузии или фильтрации, либо кристаллизации и набухания новообразований с

явлением последующего механического напряжения внутри цементного камня и образования микротрещин. Так, наиболее распространенным видом разрушения железобетонных свай в морских причалах является постепенное появление продольных трещин и шелушение поверхности.

Параметрами коррозии бетона являются: скорость продвижения вглубь агрессивного фронта; глубина поражения коррозией бетона; толщина слоя бетона, потерявшего прочность на сжатие или растяжение; коэффициент агрессивности или критерий коррозионного повреждения, выражаемый по допустимому снижению прочности; изменение концентрации одного из компонентов, например, кальциевых солей, и др.

Процессы коррозии бетона детально изучены в НИИЖБе В.М. Москвинным [1]. При воздействии пресной безнапорной воды на бетон происходит диффузия ее в тело бетона. Объемная и поверхностная диффузия сопровождается растворением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при некоторой потере прочности цементного камня. Кроме того, вода благоприятствует дополнительной гидратации цемента, ранее не вступавшего в реакцию. Если вода была жесткой (с высоким содержанием бикарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ), то возникает упрочнение структуры в связи с кристаллизацией в порах карбоната кальция по реакции

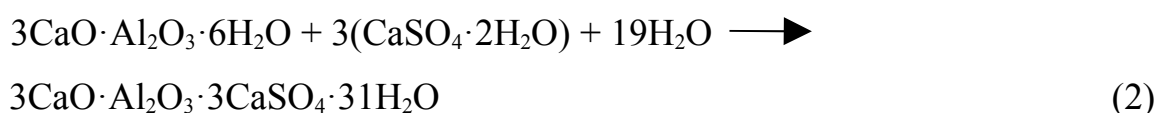


Эффект упрочнения в первый период эксплуатации конструкции может оказаться эффективнее снижения прочности от растворения кристаллического  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Первый период сменяется относительной стабилизацией структуры и свойств цементного камня, поскольку процесс деструкции тормозится уплотнившейся структурой цементного камня. Таким образом, хоть коррозия явно выражена (растворение гидроксида кальция), но она завуалирована.

Если пресная вода действует на бетонное сооружение (на плотину) под напором, то протекает не столько диффузионный, сколько фильтрационный процесс. После растворения части кристаллического  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  равновесие не устанавливается, как в случае безнапорного действия воды. Процесс вымывания

раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ускоряется по мере увеличения размера и количества пор после выщелачивания, а также при снижении жесткости напорной воды. При воздействии воды под напором этапы упрочнения и стабилизации структуры очень малы, но их можно увеличить введением АМД с образованием в теле цементного камня и бетона водонерастворимых гидросиликатов кальция типа  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Этому способствует также повышение плотности структуры за счет оптимизации состава бетона и применяемого цемента.

Таким образом, под действием проточной воды коррозия не только ярко выражена, но и она прогрессирует, удаляя из бетона кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшиеся при гидратации цемента. При воздействии на бетон минерализованной и морской воды возможны разные виды коррозии, когда анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  взаимодействует с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , образуя в присутствии воды  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т.е. кристаллический двуводный гипс. Он слабо растворяется в воде, но увеличение размеров его кристаллов вызывает в порах цементного камня образование механических напряжений и трещин. Если в воде мало анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , то возможно ожидать реакцию:



Образующийся по данной реакции эттрингит и имеет в три раза больший объем, чем кристаллы  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (исходного гидроалюмината кальция). Это приводит к более интенсивному росту напряжений внутри цементного камня и микротрещинообразованию. Кристаллы эттрингита образуются в цементном камне и при проникновении в его капилляры раствора мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :



Образовавшийся гипс вступает в реакцию с гидроалюминатами кальция цементного камня с образованием эттрингита. Наряду с эттрингитом возможно также образование и моносulfатной формы ГСАК –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

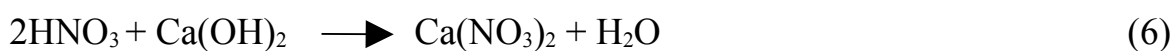
Условиями его образования являются соотношение в среде  $\frac{SO_4^{2-}}{Al^{3+}} < 1$  и концентрация CaO в растворе должна быть не более 1,08 г/л. В отличие от этtringита, имеющего, в основном, игольчатую структуру, моносulfатная форма ГСАК имеет вид гексогональных пластинок.

По мнению Калаузеке, в системе  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$  образуются твердые растворы и при благоприятных условиях возможен их взаимный переход. Этtringит является нерастворимым в воде соединением и сохраняет свою форму во влажной среде. При высушивании он теряет часть воды и может переходить в моносulfатную форму с изменением объема (усадкой)  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  и при наличии насыщенного раствора извести ( $CaO > 1,08$  г/л) и sulfатной среды переходит в этtringит. Однако, до сих пор в научной литературе существуют противоречивые суждения об условиях образования и устойчивости этих соединений.

Большую опасность представляют для бетона минеральные и органические кислоты. Все кислоты приводят к коррозии цементного камня, так как реагируют с образовавшимися при гидратации цемента кристаллами  $Ca(OH)_2$ . Так, серная кислота взаимодействует с гидроксидом кальция с образованием гипса



Азотная кислота, растворяясь в воде, диссоциирует по реакции



с образованием легкорастворимой соли, что приводит к снижению плотности и потере прочности, разрушению в цементном камне кристаллического  $Ca(OH)_2$ .

Разрушающе на цементный камень действует органика и сахар. Они образуют с цементным камнем либо трудно растворимые в воде комплексы сахаратов кальция, алюминия или железа, либо снижают водородный показатель  $pH$  жидкой фазы, что способствует разложению гидратированных минералов цементного камня, нарушению равновесия в бетоне.

Щелочи менее агрессивны, чем кислоты и минерализованные воды, но они способствуют деструкции цементного камня, вследствие их кристаллизации с образованием «кристаллического» давления в порах. Процесс коррозии прослеживается и косвенными методами – по увеличению проницаемости среды за счет интенсификации диффузии, фильтрации, по изменению механических показателей цементного камня или бетона (прочности, ползучести, снижения морозостойкости).

Повышение стойкости бетонов к процессам коррозии и торможение деструктивных процессов в цементном камне и бетоне достигают рядом технологических мероприятий. Наиболее существенными из них являются:

- ограничение в клинкере количества минерала алита  $C_3S$  (до 50%), что позволяет уменьшить содержание в цементном камне  $Ca(OH)_2$ ;
- введение аморфных кремнеземистых добавок в цемент для химического связывания  $Ca(OH)_2$ ;
- повышение плотности бетона с помощью ПАВ, которые снижают количество воды для приготовления бетонной смеси;
- использование более жестких бетонных смесей и придание бетону оптимальной структуры;
- введение микронаполнителей для снижения дефектов в бетоне усадочного характера;
- применение гидрофобизирующих добавок в бетонных смесях и растворах.

При воздействии на бетон кислотосодержащих сред его защищают слоями кислотоупорного цемента (оштукатуривание, торкретирование). Для изготовления бетонов, работающих в условиях воздействия растворов сульфатов и растворимых в воде солей, необходимы специальные сульфатостойкие цементы. В предэксплуатационный период приносят пользу меры по пропитке поверхностного слоя бетона растворами уплотняющих веществ: флюатов, полимерами, мономерами, оклеивание изоляцией. В период эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций

бетонных конструкций окажутся эффективными периодическая обработка поверхности с помощью пескоструйных аппаратов, придание изделиям и конструкциям формы, исключающей скопление агрессивной среды, устранение щелей, пазух и других полостей, их надежная герметизация. Комплекс указанных мероприятий благоприятствует увеличению долговечности бетона в конструкциях при их эксплуатации в зданиях и сооружениях.

Наиболее эффективным способом, направленным на повышение гидроизоляционной способности и коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений является применение материалов проникающего действия системы «Пенетрон» [5].

## **1.2. Система материалов «Пенетрон»**

В систему материалов «Пенетрон», применяемых для гидроизоляции сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций, входят следующие материалы: «Пенетрон», «Пенекрит», «Пенебар», «Пенеплаг», «Ватерплаг» и «Пенетрон Адмикс».

### **1.2.1. Сведения о материалах системы «Пенетрон»**

«Пенетрон» – гидроизоляционный материал глубокого проникновения, предназначенный для значительного увеличения водонепроницаемости бетона и предотвращения капиллярного проникновения влаги через него.

«Пенекрит» – шовный гидроизоляционный материал, предназначенный для устранения капельных течей и предотвращения фильтрации воды через швы, стыки, вводы коммуникаций, сопряжения и примыкания.

«Пенебар» – шовный гидроизоляционный материал, предназначенный для предотвращения фильтрации воды через швы, стыки, вводы коммуникаций, сопряжения и примыкания.

«Пенеплаг» – водоостанавливающий гидроизоляционный материал, предназначенный для мгновенной остановки напорных фонтанирующих течей.

«Ватерплаг» – водоостанавливающий гидроизоляционный материал, предназначенный для быстрой остановки напорных фонтанирующих течей.

«Пенетрон Адмикс» – гидроизоляционная добавка в бетонную смесь для значительного увеличения водонепроницаемости, морозостойкости и прочности бетона.

Каждый из указанных материалов специализирован, поэтому необходимо их комплексное использование. Система «Пенетрон» применяется на строительных объектах в 140-х странах мира более 50 лет.

**«Пенетрон»** – сухая смесь, состоящая из специального цемента, кварцевого песка определенного зернового состава, запатентованных активных химических компонентов. Она предназначена для гидроизоляции всей толщи сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций, поверхностей и штукатурных слоев, выполненных из цементно-песчаного раствора марки М150 и выше. Дополнительно материал «Пенетрон» используется с «Пенекритом» для прекращения капиллярного подсоса при нарушенной горизонтальной гидроизоляции между фундаментом и стеной. Как вспомогательный материал «Пенетрон» используется при гидроизоляции трещин, швов, стыков сооружений в сочетании с «Пенекритом» и для ликвидации напорных течей в сочетании с «Пенеплаг» или «Ватерплаг».

«Пенетрон» наносится на тщательно увлажненную поверхность бетонной конструкции с любой стороны (внутренней или внешней) вне зависимости от направления давления воды и позволяет предотвратить проникновение ее сквозь структуру бетона с шириной раскрытия пор и трещин до 0,5 мм. Материал эффективен даже при наличии высокого гидростатического давления. «Пенетрон» позволяет предотвратить проникновение воды сквозь структуру бетона и агрессивных сред: кислот, щелочей, сточных и грунтовых вод, морской воды, карбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов, бактерий, водорослей, грибов и морских организмов. Все приобретенные характеристики бетон сохраняет при

наличии высокого радиационного воздействия, позволяет повысить морозостойкость и прочность бетона, придает ему сульфатостойкость.

Для гидроизоляции трещин, стыков, сопряжений, примыканий, вводов используется «Пенекрит», для остановки напорных течей «Пенеплаг», «Ватерплаг».

### **1.2.2. Принцип действия материалов системы «Пенетрон»**

Бетон – искусственный каменный материал со структурой, пронизанной порами, капиллярами и микротрещинами. Это обусловлено испарением воды во время схватывания бетонной смеси, недостаточным уплотнением бетона при заливке, внутренними напряжениями, возникающими из-за усадки бетона в процессе схватывания и твердения. Чтобы исключить возможность сквозной фильтрации воды через бетон достаточно ввести при его приготовлении добавку «Пенетрон Адмикс» или обработать его поверхность раствором сухой смеси «Пенетрон». Результатом применения их является заполнение пор, капилляров и микротрещин нерастворимыми химически стойкими кристаллами.

В основу принципа действия сухой смеси «Пенетрон» положены следующие явления: осмос, броуновское движение, реакции в твердом состоянии, силы поверхностного натяжения. При нанесении на влажный бетон жидкого раствора сухой смеси «Пенетрон» на поверхности создается высокий химический потенциал, а при этом структура бетона сохраняет низкий химический потенциал. Осмос стремится выровнять разницу потенциалов, возникает осмотическое давление. Благодаря осмотическому давлению активные химические компоненты материала «Пенетрон» мигрируют глубоко в структуру бетона. Чем выше влажность порового пространства бетона, тем эффективнее происходит процесс проникновения активных химических компонентов вглубь бетона. Это происходит как при положительном, так и при отрицательном давлении воды. Глубина проникновения активных химических компонентов «Пенетрон» может достигать нескольких десятков сантиметров.



Проникнув вглубь структуры бетона, активные химические компоненты вступают в реакцию с ионными компонентами кальция и алюминия, оксидами и солями металлов, содержащихся в бетоне. В ходе этих реакций формируются более сложные соли, способные взаимодействовать с водой и создавать нерастворимые кристаллогидраты. Сеть этих кристаллов заполняет поры, капилляры и микротрещины шириной до 0,5 мм. При этом кристаллы становятся составной частью бетонной структуры.

Поры в цементном камне, заполненные нерастворимыми кристаллами, не пропускают воду, поскольку в действие приходят силы поверхностного натяжения жидкостей. Сеть кристаллов, заполнивших капилляры, препятствуют фильтрации воды даже при наличии высокого гидростатического давления. При этом бетон сохраняет паропроницаемость.

Скорость формирования кристаллов и глубина проникновения активных химических компонентов зависят от многих факторов: плотности, пористости бетона, влажности, температуры окружающей среды. При исчезновении воды процесс формирования кристаллов приостанавливается. При появлении фильтрации воды (например, при увеличении гидростатического давления) процесс формирования кристаллов возобновляется, т.е. бетон после обработки материалом «Пенетрон» приобретает способность к «самозалечиванию».

Действие материала «Пенекрит» основано на принципах безусадочности, пластичности, водонепроницаемости высокой адгезией к бетонным, каменным, кирпичным и металлическим поверхностям.

Действие материала «Пенебар» основан на способности увеличиваться в объеме при наличии воды в ограниченном для свободного разбухания пространстве и создавать плотный водонепроницаемый гель, образующий барьер для поступающей воды.

Действие материалов «Пенеплаг» («Ватерплаг») основано на способности материалов при взаимодействии с сильным напором воды к мгновенному схватыванию и одновременному расширению.

«Пенетрон Адмикс» действует на основе трех принципов: реакции в твердом состоянии, броуновское движение и силы поверхностного натяжения жидкостей. Активные химические компоненты материала «Пенетрон Адмикс» равномерно распределены в толще бетона и, растворяясь в воде, вступают в реакции с ионными комплексами кальция и алюминия, различными оксидами и солями, содержащимися в бетоне. В ходе этих реакций формируются более сложные соли, способные взаимодействовать с водой и создавать нерастворимые кристаллогидраты. Сеть этих кристаллов заполняет капилляры, микротрещины и поры, шириной 0,5 мм. При этом кристаллы становятся составной частью бетонной структуры.

Заполненные нерастворимыми кристаллами капилляры, микротрещины, поры не пропускают воду через бетон, поскольку в действие приходят силы поверхностного натяжения жидкости. Сеть кристаллов, заполняющая капилляры, препятствует фильтрации воды даже при наличии высокого гидростатического давления. Бетон с этой добавкой приобретает свойство водонепроницаемости и способность к «самозалечиванию».

## 2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель работы – определить состав кристаллогидратов и количество этtringита в цементном камне до и после нанесения проникающей капиллярной смеси «Пенетрон».

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить минеральный состав портландцемента ЦЕМ I 42,5Н и проникающей капиллярной смеси «Пенетрон»;

- исследовать влияние сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» на фазовый состав продуктов твердения и физико-механические свойства цементного камня;

- определить количество этtringита в цементном камне до и после нанесения проникающей капиллярной смеси «Пенетрон».

### 3. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1. Характеристика цемента

Для получения цементного камня заказчиком представлен ПЦ типа ЦЕМ I класса прочности 42,5Н производства ЗАО «Невьянский цементник», удовлетворяющий требованиям ГОСТ 31108-2003. В цементе в качестве минеральной добавки используется доменный гранулированный шлак в количестве 4%. Средняя активность цемента в возрасте 2 суток – 19,4 МПа. Содержание оксида магния в клинкере – 1,5%, количество хлорид-иона в цементе – 0,04% (при норме не более 0,10%), щелочных оксидов – 0,08%,  $SO_3$  – 2.80%. Значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов цемента – 62,4 Бк/кг при норме не более 370 Бк/кг. По двум видам испытаний установлено, что ПЦ типа ЦЕМ I 42,5Н соответствует цементу ПЦ500-Д5 по ГОСТ 10178-85. Активность цемента при пропаривании составила 34,3 МПа. Нормальная плотность цементного теста – 24,5%.

Представленный цемент имел следующий химический состав (по ГОСТ 5382-91), мас. %: 19,84  $SiO_2$ ; 60,42  $CaO$ ; 5,68  $Al_2O_3$ ; 4,37  $Fe_2O_3$ ; 2,83  $MgO$ ; 2,80  $SO_3$ . Результаты рентгенофазового анализа ПЦ представлены на рис. 3.1. Уста-

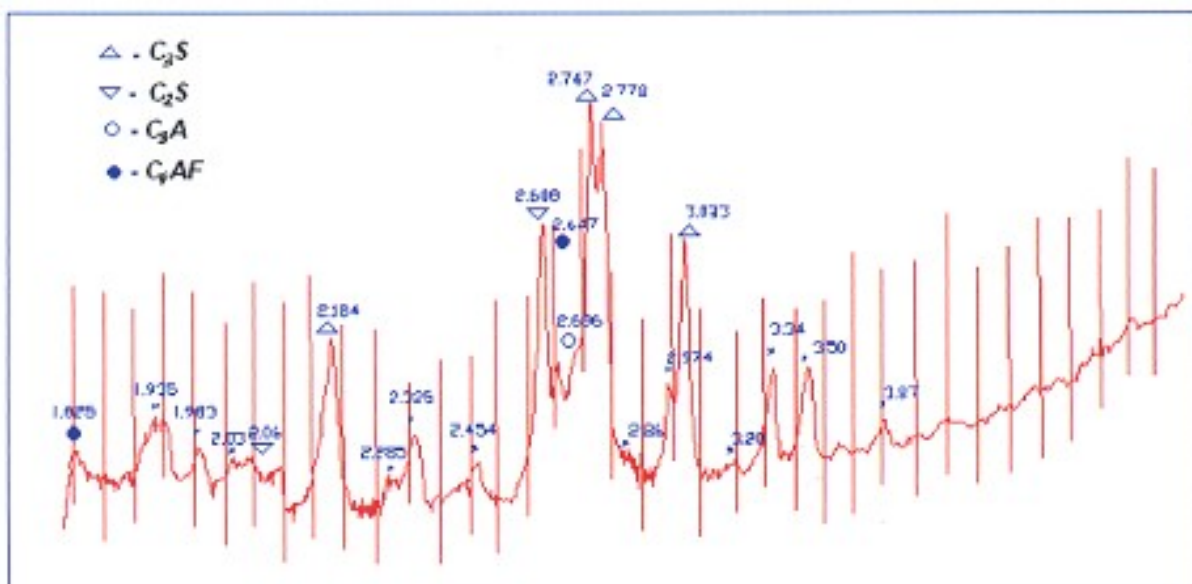


Рис. 3.1. Рентгенограмма цемента ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ500-Д5)

новлено, что минералогический состав цемента представлен следующими клинкерными минералами: алитом  $C_3S$  (дифракционные линии с высокой интенсивностью 2,778 и 2,747  $А^\circ$ ; средней интенсивности 3,030; 2,920; 2,184  $А^\circ$ ); белитом  $C_2S$  ( $d=2,748$ ; 2,609; 2,189; 2,060  $А^\circ$ ); трехкальциевым алюминатом  $C_3A$  (дифракционные линии высокой интенсивности 4,980 и 2,696  $А^\circ$ ; средней интенсивности 2,686 и 2,060  $А^\circ$ ); браунмиллеритом  $C_4AF$  (линии сильной интенсивности 2,696; 1,925 и 1,805  $А^\circ$ ). Гипсовый камень в цементе представлен минералом двухводным сульфатом кальция  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , характеризующийся дифракционными линиями 3,033; 2,860 и 2,680  $А^\circ$ .

### 3.2. Состав сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон»

Материал «Пенетрон» представляет собой порошок серого цвета с белыми включениями с крупностью до 1 мм в количестве до 10%. Эти белые зерна были

отделены от остальной части материала рассевом через сито № 02. Обе пробы, полученные при расसेве материала «Пенетрон», были подвергнуты рентгенофазовому анализу.

На рис. 3.2 представлена рентгенограмма пробы фракции более 200 мкм материала «Пенетрон» (зерна белого цвета). Линии сильной интенсивности ( $d=2,96$ ;  $2,54$  и  $2,37$  Å) свидетельствуют, очевидно, о присутствии в нем монокальциевого алюмината  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и возможно диалюмината кальция  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d=2,62$ - $2,50$ ;  $3,07$  Å и др.), а также полугидрата гипса  $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (линии сильной интенсивности  $2,96$ ;  $2,78$  и  $1,88$  Å).

Рентгенофазовый анализ добавки «Пенетрон» серого цвета без белых включений показал, что в ней присутствуют клинкерные минералы  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d=1,93$ ;  $2,18$ ;  $2,32$ ;  $2,60$ ;  $2,74$ ;  $2,77$ ;  $2,96$  и  $3,03$  Å) и  $\text{C}_3\text{A}$  ( $d=1,90$ ;  $2,69$  Å), а также  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=2,63$  Å) (рис. 3.3).

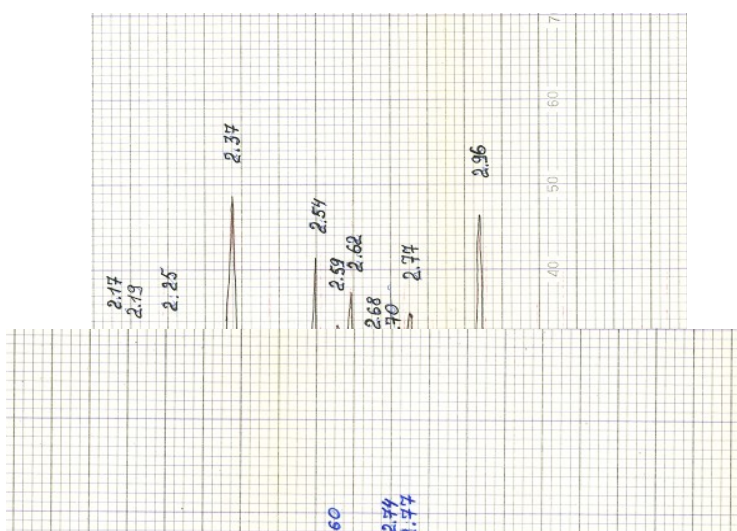


Рис. 2.2. Рентгенограмма материала «Пенетрон»: фракция более 200 мкм (зерна белого цвета)

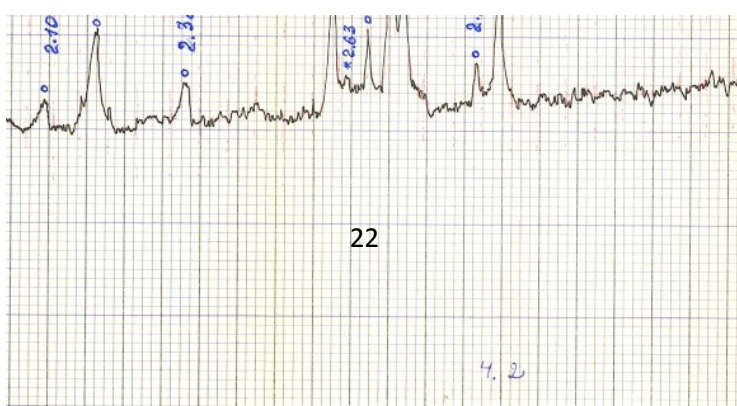


Рис. 2.3. Рентгенограмма материала «Пенетрон»: фракция менее 200 мкм (зерна серого цвета)

### 3.3. Методики исследования

Для исследования образцы готовили следующим образом. Из цементного теста нормальной густоты изготавливали образцы размером 20x20x20 мм. Через сутки образцы освобождали от формы и помещали в эксикатор на решетку над водой на 12 суток. Через указанное время 50% образцов помещали в воду на 2/3 их в эксикаторе. Затем цементные образцы, хранившиеся в воде, после оттирания влажной тканью, обрабатывали составом «Пенетрон».

Для приготовления состава «Пенетрон» брали на две части материала «Пенетрон» 1 часть воды по объему. Воду выливали в сухую смесь, которую перемешивали в течение 1-2 минут, и полученное тесто наносили кисточкой на влажные цементные образцы в один слой из расчета 1 кг/м<sup>2</sup>. Обработанные таким образом цементные образцы помещали в полиэтиленовый пакет и помещали в эксикатор на решетку над водой (воздушно-влажные условия).

За сутки до проведения испытаний образцы, обработанные раствором сухой смеси «Пенетрон», вынимали из полиэтиленового пакета и хранили в воздушно-сухих условиях. За сутки до испытания контрольные образцы хранили в аналогичных условиях. Испытания тех и других цементных образцов проводили в возрасте 28, 60, 90, 180 и 360 суток. Кроме того, определение  $\Delta m_{\text{прк}}$ ,

плотности и предела прочности при сжатии цементного камня проводили в возрасте 7 суток [2].

Под воздушно-сухими условиями твердения принимали хранение цементных образцов на стеллаже в лаборатории при относительной влажности воздуха 60-70% и температуре окружающей среды 20-22 °С, а под воздушно-влажными условиями – хранение образцов в эксикаторе на керамической решетке над водой (относительная влажность воздуха 95-100%).

Физико-химические испытания цементного камня проводили тремя способами:

- по значениям  $\Delta m_{\text{прк}}$  при температурах 200, 600 и 950 °С определяли количество кристаллизационной воды в продуктах гидратации цемента и содержание карбоната кальция;
- химическим методом определяли количество этtringита;
- рентгеноструктурным анализом определяли минералогический состав цементного камня.

Для определения  $\Delta m_{\text{прк}}$  вещества образцы высушивали и измельчали до прохождения через сито № 008. Обжиг проб проводили в муфельной печи при указанных температурах. Выбор температуры 200 °С обусловлен тем, что при этом происходит потеря химически связанной воды у ГСАК (140-170 °С) и частично у гидрокарбоалюмината кальция (150-500 °С). При температуре 600 °С происходит потеря химически связанной воды у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и дегидратация гиллебрандита  $\text{C}_2\text{SH}$  (520-540 °С). Образующиеся при гидратации минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  новообразования имеют тоберморитоподобную структуру. Она теряет полностью химически связанную воду при температуре 800 °С.

Гидроалюминаты кальция составов  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и  $\text{C}_3\text{AH}_4$  при прокаливании переходят в  $\text{C}_3\text{A}_5$ , не имеют четко выраженного значения  $\Delta m_{\text{прк}}$  и только при температуре 200 °С изменяется наклон кривой на термограмме, после чего они образуют трех-четырёхкомпонентные системы. Подобным образом ведут себя при прокаливании гидроферриты кальция и родственные им соединения. Этими



особенностями новообразований обусловлен выбор указанных температур для определения  $\Delta m_{\text{прк}}$ .

Трехсульфатную форму ГСАК определяли по методу Х.Г. Раудоя и Е.Г. Оямаа, который основан на практически полной растворимости ГСАК в этиленгликоле (98,3%) [3]. Моносульфатная форма ГСАК растворяется в нем незначительно (до 1%), а гипс – на 10%. Это позволяет экстрагировать этtringит этиленгликолем и оценить содержание  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  в анализируемой пробе по количеству перешедших в вытяжку сульфатов и алюминатов кальция. Определять в вытяжке кальций-ион нет необходимости, так как он переходит в нее в результате растворения не только ГСАК, но оксида и гидроксида кальция.

Для определения в цементном камне содержания этtringита по указанной методике использовали следующие реактивы: этиленгликоль, этиловый спирт, концентрированная соляная кислота, 33%-ный раствор соляной кислоты, раствор хлорида бария с концентрацией 0,1 г/см<sup>3</sup>, 40%-ный раствор аммиака водного. Согласно предложенной методике берут две навески: в одной определяют сульфатную серу, в другой – этtringит.

Для определения этtringита 1 г пробы помещают в колбу и приливают 50 мл этиленгликоля. Колбу закрывают пробкой и в течение 2 суток время от времени взбалтывают. После этого к содержимому колбы добавляют 50 мл спирта и фильтруют через воронку Бюхнера под разрежением. Если фильтрат окажется мутным, то фильтрование повторяют. Введение спирта облегчает фильтрование, так как чистый этиленгликоль обладает высокой вязкостью и трудно фильтруется. Осадок промывают 5-6 раз спиртом и промывную жидкость присоединяют к фильтрату. Фильтрат выпаривают в стакане досуха, затем смачивают концентрированной соляной кислотой и снова выпаривают до исчезновения запаха кислоты. Далее остаток растворяют в разбавленной горячей соляной кислоте и фильтруют через неплотный фильтр (красная лента). Остаток на фильтре промывают горячей водой 6-7 раз. Затем в фильтрат добавляют ин-

дикатор метиловый оранжевый и 10 мл раствора хлористого бария. Далее фильтрат выпаривают наполовину первоначального объема. Полученный раствор фильтруют через фильтр с белой лентой. Остаток промывают дистиллированной водой 10-12 раз и фильтр с осадком помещают в предварительно взвешенный тигель, который прокаливают в муфельной печи при 950 °С.

Общее содержание сульфатной серы ( $SO_{3\text{общ}}$ ) в пересчете на  $SO_3$  рассчитывают по формуле:

$$SO_{3\text{общ}} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0.343 \cdot 100}{m}, \%, \quad (7)$$

где  $m$  – масса навески, г;  $m_1$  – масса осадка сульфата бария, г;  $m_2$  – масса осадка сульфата бария в «глухом» опыте, г; 0,343 – коэффициент пересчета сульфата бария на  $SO_3$ .

Для определения общего содержания серы в цементном камне навеску 1 г помещают в стакан емкостью 250 мл и добавляют 40-50 мл HCl. После прекращения выделения пузырьков газа ставят стакан на плитку и выдерживают при слабом кипении 10-15 мин. Не отфильтровывая нерастворимый остаток осаждают в этом же стакане полуторные оксиды аммиаком. После этого полуторные оксиды вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой до изменения окраски в розовую и приливают еще 10-15 мл кислоты. Затем раствор доводят до кипения и приливают 10 мл горячего раствора хлористого бария. Далее определение проводят так же, как было указано при описании методики определения  $SO_3$  из этиленгликолевой вытяжки.

Количество гипса в пересчете на  $SO_3$  ( $SO_{3\text{ГСАК}}$ ), связанного в эттрингит, от общего содержания гипса в цементе с учетом содержания  $SO_3$  в этиленгликолевой выдержке рассчитывают по формуле:

$$SO_{3\text{ГСАК}} = (B / A)100, \%, \quad (8)$$

где  $A$  – количество  $SO_3$ , найденное в цементном камне, %;  $B$  – количество  $SO_3$ , найденное в этиленгликолевой вытяжке, %.

Содержание гипса в пересчете на  $\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_{3\text{ГСАК}}$ ), связанного в этtringит, с учетом количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , найденного в этиленгликолевой вытяжке, определяют по формуле:

$$\text{SO}_{3\text{ГСАК}} = (2,355 \cdot B / A) \cdot 100, \% \quad (9)$$

где  $A$  – количество  $\text{SO}_3$ , найденное в цементном камне, %;  $B$  – количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , найденное в этиленгликолевой вытяжке, %; 2,355 – коэффициент пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{SO}_3$  в соединении  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ .

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этиленгликолевой вытяжке определяют комплексометрическим способом. В качестве комплексона используют трилон Б ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а металлоиндикатора – сульфосалицилат железа.

Окончательные результаты представляют как среднее арифметическое значение, рассчитанное по формулам (8) и (9).

Для определения состава продуктов гидратации в цементном камне использовали рентгенофазовый анализ. Для проведения анализа цементный камень, предварительно высушенный до постоянной массы при  $100^\circ\text{C}$ , мелко измельчали в порошок до прохождения через сито № 008 и помещали в кювету, которая устанавливали в рентгеновскую установку. Пучок рентгеновских лучей, имеющих определенную длину, падает на атомные плоскости кристалла вещества под углом  $\Theta$  и отражается от них под тем же углом.

Каждый материал имеет свое расстояние между плоскостями атомной решетки и определенную ориентировку кристалла. Лучи, отраженные от материала, попадают на пленку или самописец, и идет автоматическая запись показаний. Кристаллы каждого индивидуального химического соединения дают специфическую, только ему присущую рентгенограмму с характерными величинами межплоскостных расстояний и определенной интенсивностью соответствующих отражений. В справочной литературе приводятся достоверные рентгенограммы большинства вяжущих веществ и продуктов их гидратации, ставших табличными. Качественный фазовый состав вещества производится путем сравнения межплоскостных расстояний и их интенсивности с табличными данными. Иден-

тификация фазы считается достаточно надежной, если на рентгенограмме наблюдается не менее трех наиболее интенсивных линий. Однако, при выполнении анализа возможно подавление и совпадение некоторых отражений.

#### **4. ВЛИЯНИЕ СУХОЙ ПРОНИКАЮЩЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СМЕСИ «ПЕНЕТРОН» НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

##### **4.1. Свойства цементного камня в возрасте 7 суток**

В связи с рекомендацией Заказчика производить обмазку цементных образцов «Пенетроном» в возрасте 12 суток и испытывать их в возрасте, начиная с 14 суток, в данном подразделе приводятся только испытания контрольных цементных образцов. В табл. 4.1 приведены результаты определения физико-механических свойств и содержания этtringита в контрольных образцах 7-суточного возраста (состав № 1).

Таблица 4.1

Свойства цементного камня в возрасте 7 суток

№ п/п	Виды определений	Значения
1	Водоцементное отношение	0,245
2	Расстекаемость, мм	50
3	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2135
4	Предел прочности при сжатии в воздушно-сухих условиях, МПа	54,25
5	Предел прочности при сжатии после хранения в воздушно-влажных условиях, МПа	71,88
6	Коэффициент размягчения	1,32
7	Водопоглощение, мас. %	17,2
8	Коэффициент конструктивного качества	0,33
9	$\Delta m_{\text{прк}}$ при 200 °С, мас. %	3,80
10	$\Delta m_{\text{прк}}$ при 600 °С, мас. %	6,12
11	$\Delta m_{\text{прк}}$ при 950 °С, мас. %	7,02
12	Содержание SO <sub>3</sub> в сульфатах кальция, мас. %	2,816
13	Содержание SO <sub>3</sub> в этиленгликоле, мас. %	0,0416
14	Количество SO <sub>3</sub> , связанной в ГСАК, мас. %	1,477
15	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в этиленгликолевой вытяжке, мас. %	0,0185
16	Количество SO <sub>3</sub> , связанной в ГСАК по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	1,554
17	Среднеарифметическое количество SO <sub>3</sub> , связанное в ГСАК, мас. %	1,515

Определение расстекаемости цементного теста необходимо для сравнительной оценки с другими его составами и проводили с помощью кольца диаметром 50 мм. Установлено, что цементный камень характеризуется высокими гидравлическими свойствами – коэффициент размягчения более 1,0. Его водопоглощение в возрасте 7 суток довольно высокое и оно характеризует повышенную открытую пористость цементного камня. Коэффициент конструктивного качества не является низким и его значение для исследуемого цементного камня выше, чем у тяжелых бетонов (0,05-0,07). Это говорит о высокой активности применяемого в исследовании ПЦ. Значения потерь массы при прокаливании цементного камня свидетельствуют, что процессы гидратации цемента прошли не полностью. Общая величина  $\Delta m_{\text{прк}}$  составляет 16,94%, а наибольшее ее значение отмечается при температуре 950 °С, что свидетельствует о наличии в цементном камне, прежде всего, тоберморитовых гидроновообразований. Потеря

массы цементного камня при 600 °С обусловлена, в основном, дегидратацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшегося при гидролизе алита  $\text{C}_3\text{S}$ .

Как видно из табл. 3.1, в цементном камне к возрасту 7 суток лишь незначительная часть  $\text{SO}_3$  связывается в этtringит (около 1,5%). Это подтверждает мнение Т.В. Паркепа и Л.Форсене о том, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SO}_3$  совместно замедляют гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$  и тормозят образование этtringита при гидратации цемента [4]. Замедление схватывания цемента они объясняют образованием пленки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на поверхности  $\text{C}_3\text{A}$ .

#### **4.2. Свойства цементного камня обработанного раствором сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» в возрасте 14, 28, 60, 90, 180 и 360 суток**

Образцы цементного камня, подвергнутые обработке раствором смеси «Пенетрон» были классифицированы как **состав № 2**. В табл. 4.2 приводятся результаты определения средней плотности цементных образцов в различные сроки твердения. Установлено, что при твердении в воздушно-сухих условиях в течение до 28 суток плотность цементного камня **состава № 1** уменьшается за счет испарения воды, а к 60 суткам и вплоть до 360 суток она повышается, очевидно, за счет карбонизации продуктов гидратации цемента. Примерно такая же картина наблюдается и цементного камня состава № 2, который имеет абсолютные значения плотности несколько выше, чем состав № 1, очевидно, за счет уплотнения порового пространства в нем кристаллогидратами.

Таблица 4.2

Изменение плотности цементного камня при твердении

Номер состава	Средняя плотность <sup>х)</sup> , кг/м <sup>3</sup> , в возрасте, сут.					
	14	28	60	90	180	360
1	2130	2105	2210	2260	2275	2290
	2220	2210	2220	2290	2335	2300

2	$\frac{2150}{2250}$	$\frac{2145}{2270}$	$\frac{2200}{2275}$	$\frac{2210}{2317}$	$\frac{2175}{2390}$	$\frac{2200}{2350}$

х) в числителе приведены данные по плотности образцов, хранившихся в воздушно-сухих условиях, в знаменателе – в воздушно-влажных условиях

По изменению плотности образцов можно судить косвенно о процессах твердения цемента. При хранении в воздушно-влажных условиях плотность цементных образцов обоих составов к возрасту 180 суток постепенно повышается. Однако в дальнейшем к 360 суткам она несколько понижается.

В табл. 4.3 приводятся изменение прочности контрольных цементных образцов (состав № 1) и образцов обработанных раствором смеси «Пенетрон» (состав № 2) в различные сроки твердения. Установлено, что твердение образцов в воздушно-влажных условиях способствует более значительному увеличению их прочности по сравнению с воздушно-сухим твердением. Влияние условий твердения на прочность цементных образцов более сильно наблюдается в поздние сроки хранения. Так, прочность при сжатии у контрольных образцов (состав №1), хранившихся в воздушно-влажных условиях в течение 1 года, в 1,62 раза выше, чем у образцов воздушно-сухого твердения. Аналогичная зависимость для прочности наблюдается и для образцов обработанных смесью «Пенетрон» (состава № 2).

Таблица 4.3

Изменение прочности цементных образцов в различные сроки твердения

Номер состава	Предел прочности при сжатии <sup>х)</sup> , МПа, в возрасте, сут.					
	14	28	60	90	180	360
1	$\frac{56,20}{72,70}$	$\frac{59,60}{78,70}$	$\frac{60,13}{83,70}$	$\frac{63,70}{92,50}$	$\frac{63,83}{101,87}$	$\frac{63,30}{102,73}$
2	$\frac{58,33}{75,83}$	$\frac{60,42}{85,72}$	$\frac{64,48}{90,53}$	$\frac{68,80}{101,90}$	$\frac{67,90}{108,90}$	$\frac{68,50}{110,30}$

х) в числителе приведены данные по плотности образцов, хранившихся в воздушно-сухих условиях, в знаменателе – в воздушно-влажных условиях

Увеличение продолжительности твердения также способствует постепенному росту прочности, особенно активно при воздушно-влажном твердении. Для контрольных образцов прочность при хранении в воздушно-сухих и воздушно-влажных условиях возросла в 360 дней на 13 и 41%, соответственно, а для цементных образцов обработанных раствором смеси «Пенетрон» – на 17 и 46%. Обработка цементных образцов «Пенетроном» способствует не только уплотнению их структуры за счет заполнения порового пространства ажурными кристаллогидратами, но и к увеличению прочности при сжатии во все сроки твердения (до 10%).

О степени уплотнения структуры цементного камня за счет образования кристаллогидратов после нанесения смеси «Пенетрон» можно судить по изменению его открытой пористости. В работе ее определяли по величине водопоглощения цементных образцов в различные сроки твердения. В контрольные сроки образцы, хранившиеся в воздушно-влажных условиях, помещали в воду на 48 часов и затем у них определяли водопоглощение образцов в граммах. После определения водопоглощения образцы высушивали в сушильном шкафу при 100 °С, и их массу принимали за первоначальную.

Установлено, что с увеличением продолжительности твердения водопоглощение контрольного (состав № 1) и обработанного «Пенетроном» (состав №2) составов уменьшается (табл. 4.4). Обработка поверхности цементного камня раствором смеси «Пенетрон» значительно влияет на пористость структуры цементного камня: начиная с 14 суток водопоглощение образцов обработанных «Пенетроном» снижается примерно в 2 раза к возрасту 180 суток. Это, очевидно, объясняется образованием водонерастворимых кристаллогидратов в порах цементного камня.

Таблица 4.4

Открытая пористость и коэффициент размягчения цементного камня

Номер состава	Открытая пористость, % / коэффициент размягчения, в возрасте, сут.
---------------	--



	14	28	90	180	360
1	$\frac{17,20}{1,24}$	$\frac{14,60}{1,32}$	$\frac{11,63}{1,42}$	$\frac{9,20}{1,50}$	$\frac{7,83}{1,60}$
2	$\frac{10,10}{1,30}$	$\frac{7,83}{1,40}$	$\frac{6,53}{1,47}$	$\frac{4,33}{1,54}$	$\frac{3,57}{1,70}$

Для оценки водостойкости цементного камня в табл. 4.4 приведены результаты определения коэффициента его размягчения. Он представляет собой отношение прочности материала в насыщенном водой состоянии к прочности в воздушно-сухом состоянии. Материал считается водостойким, если величина коэффициента размягчения превышает  $\geq 0,8$ . Установлено, что для обоих составов цементного камня наблюдается с увеличением продолжительности твердения устойчивый рост коэффициента размягчения, что свидетельствует об отсутствии деструктивных процессов. Более высокие значения коэффициента размягчения у состава № 2 (обработанного «Пенетроном») свидетельствует о том, что возникающие новообразования в порах материала водостойкие и устойчивы во времени.

Таким образом, при нанесении раствора смеси «Пенетрон» на поверхность цементного камня значительно увеличивается его прочность, особенно при твердении во влажных условиях. Динамика твердения в течение 360 суток образцов показывает, что это связано с увеличением плотности цементного камня, сопровождающейся уменьшением открытой пористости. Кроме того, более высокие значения коэффициента размягчения у обработанного «Пенетроном» цементного камня, свидетельствует о том, что возникающие новообразования в порах материала водостойкие и устойчивы во времени.

### **4.3. Особенности состава цементного камня после нанесения раствора сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» в возрасте 14, 28, 60, 90, 180 и 360 суток**

Для установления особенностей структуры цементного камня после нанесения раствора сухой проникающей капиллярной смеси «Пенетрон» были определены потери массы  $\Delta m_{\text{прк}}$  и выполнен его рентгенофазовый анализ в различные сроки твердения. Величина  $\Delta m_{\text{прк}}$  характеризует в цементном камне удаление кристаллизационной воды из новообразований и декарбонизацию  $\text{CaCO}_3$ . Зная температуры разложения отдельных новообразований, можно сделать предположения о составе образовавшихся кристаллогидратов при гидратации и твердении цемента. Так, при температуре до 200 °С потеря кристаллизационной воды характерна у соединений  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (при 110-130 °С),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  (140-170 °С),  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (150-500 °С),  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (140-170 °С). При температурах от 200 до 600 °С полностью теряют воду  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и дегидратируется  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Потери массы при температуре 900-1000 °С характерны для декарбонизации кальцита, дегидратации гидросиликатов кальция тоберморитоподобной структуры (около 800 °С).

В табл. 4.5 приведены результаты определения  $\Delta m_{\text{прк}}$  цементного камня в различные сроки твердения. Установлено, что полученные результаты по  $\Delta m_{\text{прк}}$  у цементных образцов составов № 1 (контрольные) и № 2 (обработанные Пенетроном) различаются незначительно, за исключением значений, полученных при температуре 200 °С: в возрасте 180 суток у цементного камня состава № 2  $\Delta m_{\text{прк}}$  выше на 2% по сравнению с составом № 1, что, очевидно, обусловлено увеличением количества гидроновообразований при воздействии «Пенетрона» на цементный камень. При этом, в течение 28 суток его твердения значительного прироста  $\Delta m_{\text{прк}}$  не наблюдается. Очевидно, что процессы гидратации в цементном камне к этому периоду в основном заканчиваются. После обработки проб при 600 °С  $\Delta m_{\text{прк}}$  цементного камня состава № 2 несколько выше, чем у состава № 1, а при температуре 950 °С результаты  $\Delta m_{\text{прк}}$  у обоих составов близкие, что свидетельствует о присутствии в них примерно одинакового количества тоберморитоподобных гидросиликатов кальция и карбонатов.

Таблица 4.5

Потери массы при прокаливании цементного камня  
в различные сроки твердения

№	Номер состава	Температура, °С	$\Delta m_{\text{прк}}$ , мас. %, в возрасте, сут.					
			14	28	60	90	180	360
1	1	200	3,28	5,80	5,76	5,92	5,36	5,36
2	2	200	5,20	6,00	6,12	6,78	7,09	7,24
3	1	600	3,91	4,24	5,60	6,98	6,92	6,92
4	2	600	3,60	4,18	5,82	6,82	7,25	7,04
5	1	950	7,92	8,03	9,73	10,23	10,78	10,83
6	2	950	7,53	7,86	9,48	10,48	10,58	10,86

Рентгенофазовый анализ образцов цементного камня показал, что на рентгенограмме пробы состава № 1 в возрасте 7 суток, кроме линий, соответствующих новообразованиям на основе клинкерных минералов, видны линии 4,92; 5,62; 4,68; 3,87; 4,47 А° и др., соответствующие этtringиту (рис. 4.1). Кроме того, обнаружены достаточно интенсивные линии 2,63 и 4,92 А°, подтверждающие присутствие в цементном камне состава № 1  $\text{Ca(OH)}_2$ .

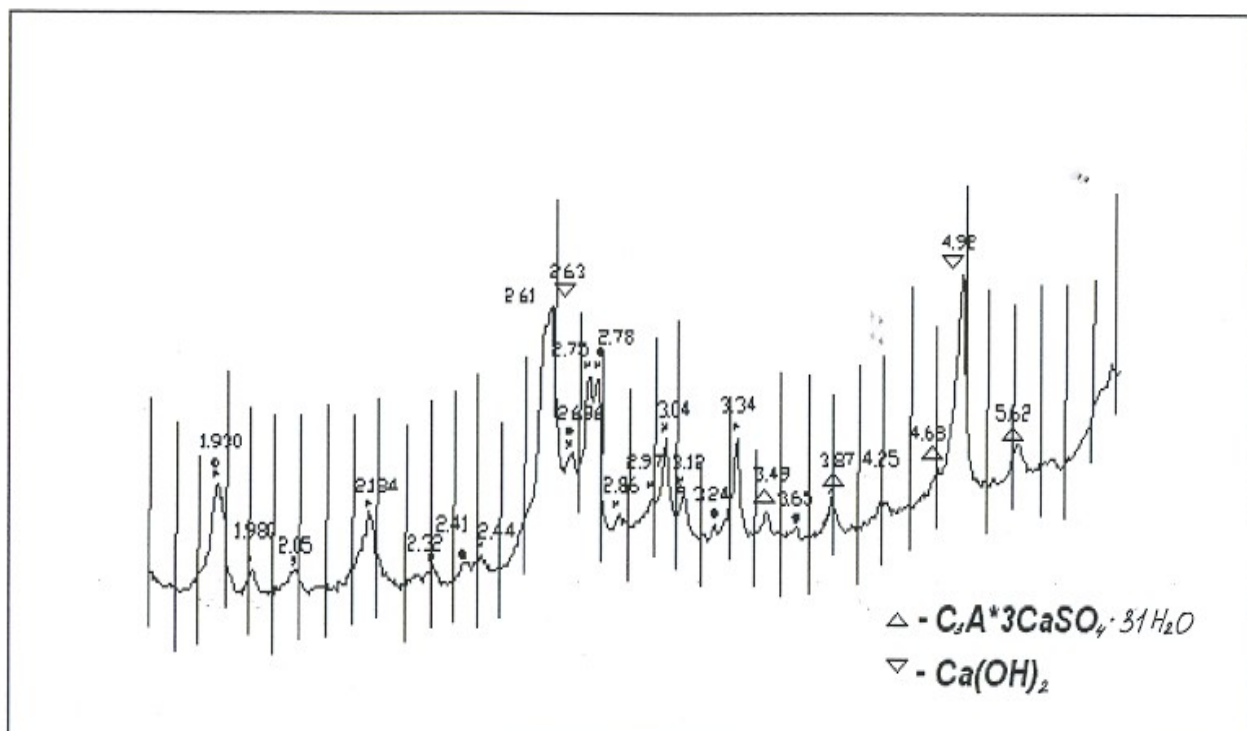


Рис. 4.1. Рентгенограмма контрольного образца цементного камня в возрасте 7 суток

Увеличение продолжительности твердения контрольных образцов цементного камня до 28 суток сопровождается повышением количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что подтверждается ростом интенсивности линий 2,63 и 1,928  $\text{A}^\circ$ , а также этtringита ( $d=5,60$ ; 4,93 и 3,34  $\text{A}^\circ$ ) (рис. 3.2). Дифракционные линии 2,78 и 2,756  $\text{A}^\circ$



указывают на наличие в цементном камне негидратированных алита и белита. После обработки цементного камня составом «Пенетрон» (состав № 2) через 28 суток твердения на рентгенограмме также обнаружены дифракционные линии 5,60; 4,91; 3,89; 2,43  $\text{A}^\circ$  и др., указывающие на присутствие в нем этtringита (рис. 3.3). Наряду с этtringитом, по-видимому, присутствует и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ( $d=3,33$ ; 2,86; 2,57  $\text{A}^\circ$ ), а также  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=2,626$  и 1,923  $\text{A}^\circ$ ). Некоторые линии этtringита и гидрокарбоалюмината совпадают, что подтверждает мнение Калоусека об образовании ими твердых растворов при твердении цементного камня. Линии средней интенсивности свидетельствуют о присутствии в нем кальцита  $\text{CaCO}_3$  ( $d=3,89$ ; 3,037  $\text{A}^\circ$ ), а линии 2,77 и 2,75  $\text{A}^\circ$  указывают на наличие негидратированного алита.

На рентгенограмме цементного камня состава № 1, твердеющего в воздушно-влажных условиях в течение 180 суток, присутствуют дифракционные

линии 3,10; 2,63; 2,38 и 1,928 А°, соответствующие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; линии 3,04 и 1,97 А°, указывающие на наличие закристаллизованных гидросиликатов кальция тоберморитоподобной структуры; линии 5,65; 4,91; 4,66; 3,65; 3,46А°, подтверж-

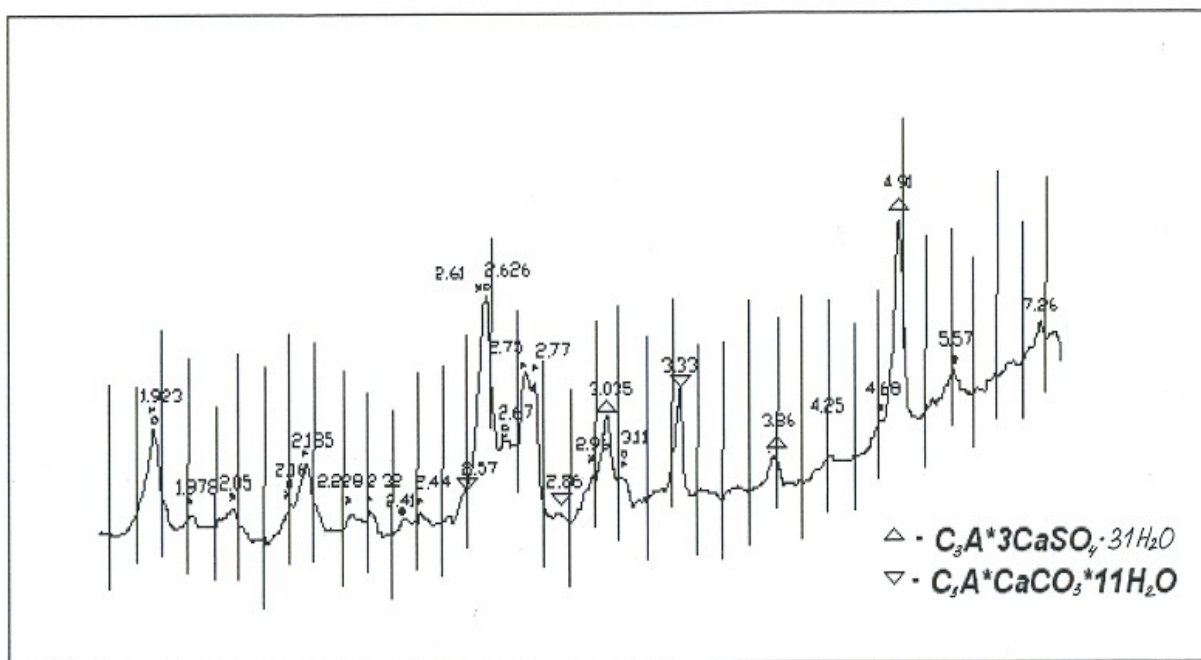


Рис. 4.3. Рентгенограмма цементного камня, обработанного материалом «Пенетрон», в возрасте 28 суток дающие присутствие этtringита, линии 3,34; 2,86; 2,57 А° – гидрокарбоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , а линии 2,78 и 2,75 А° указывают на присутствие негидратированного алита (рис. 4.4).

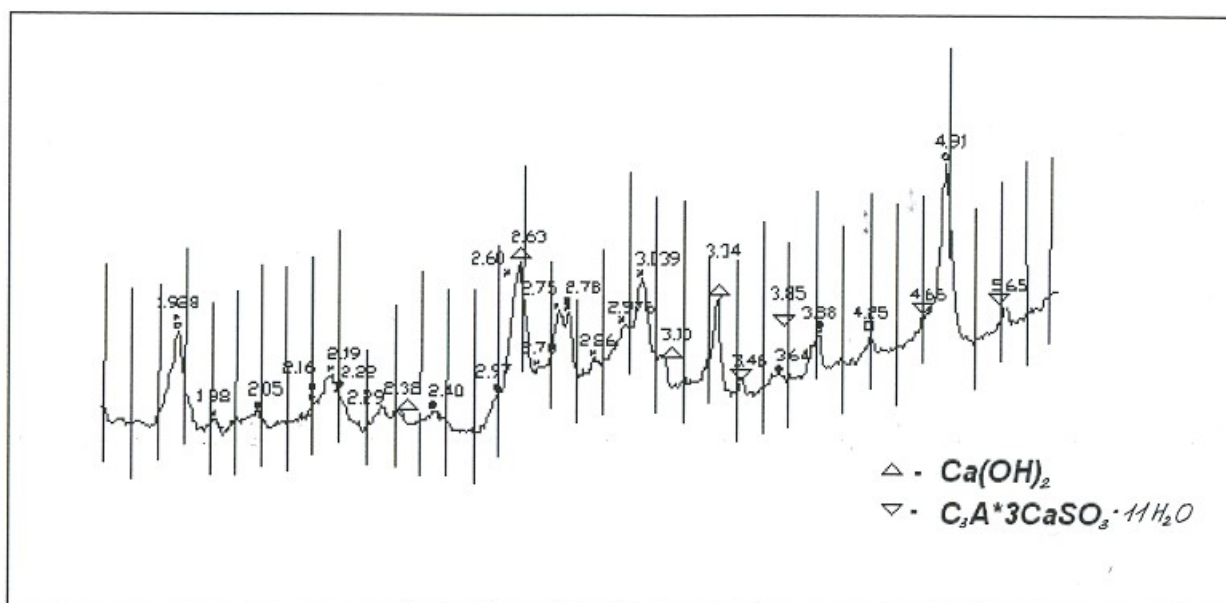


Рис. 4.4. Рентгенограмма контрольного образца цементного камня в возрасте 180 суток

Согласно результатам рентгенофазового анализа в цементном камне состава № 2, обработанного материалом «Пенетрон» и твердеющего в воздушно-влажностных условиях в течении 180 суток, присутствуют (аналогично цементному камню состава № 1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ , негидратированный алит (рис. 4.5). Наряду с этим, имеются дифракционные линии ( $d=4,25$ ;  $3,34$ ;  $2,57 \text{ \AA}^\circ$ ), указывающие на образование в цементном камне гидрокарбоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , и линии  $3,88$ ;  $3,033$  и  $1,927 \text{ \AA}^\circ$ , подтверждающие наличие в нем кальцита  $\text{CaCO}_3$ .

Таким образом, проведенный рентгенофазовый анализ продуктов твердения цементного камня показал, что основными новообразованиями при реакции между ионными комплексами кальция и алюминия, оксидами и солями металлов, содержащимися в цементном камне и компонентами «Пенетрона» являются этtringит  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  и гидрокарбоалюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . В цементном камне присутствует  $\text{CaCO}_3$  в форме

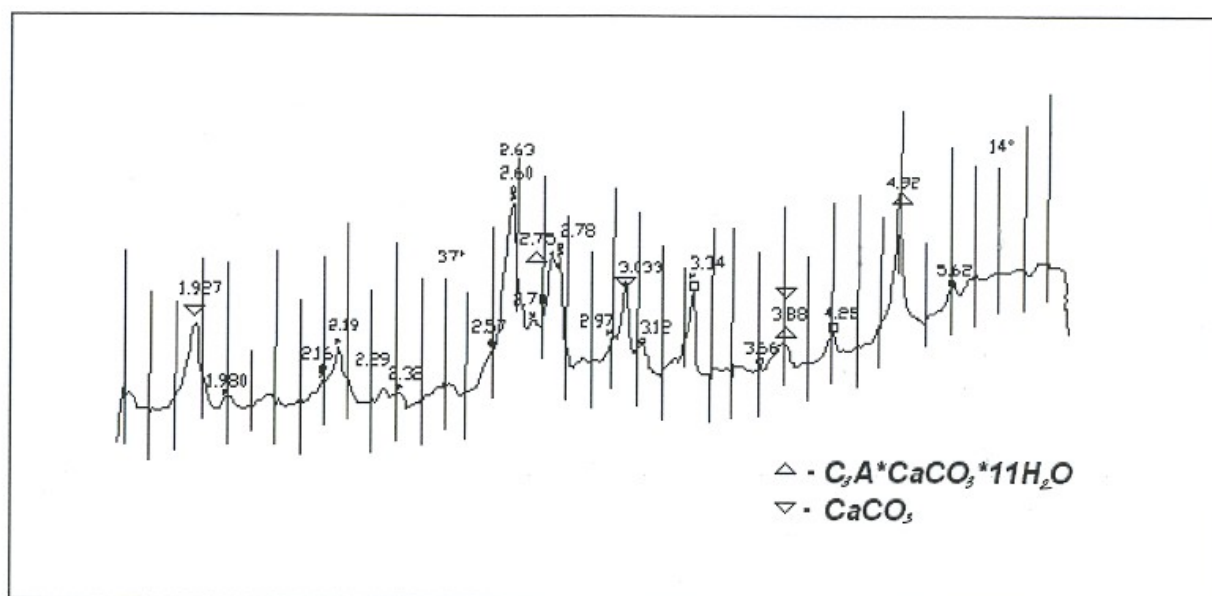


Рис. 4.5. Рентгенограмма цементного камня, обработанного «Пенетроном», в возрасте 180 суток

кальцита, который, по-видимому, может входить в состав материала «Пенетрон», а также образовываться при карбонизации продуктов гидратации цементного камня.

#### **4.4. Содержание этtringита в цементном камне необработанном и обработанном раствором сухой проникающей капиллярной смеси Пенетрон**

На основании результатов определения количества гипса в пересчете на  $SO_3$ , связанного в этtringит, от общего содержания гипса по  $SO_3$  в цементном камне было рассчитано количество этtringита в нем. В табл. 4.6 приведены результаты определения гипса по  $SO_3$  в цементном камне, не содержащем «Пенетрон», т.е. в контрольных образцах (состав № 1), и количество этtringита согласно стехометрического расчета по содержанию  $SO_3$ .

Установлено, что количество серы (в пересчете на  $SO_3$ ), связанное в цементном камне в этtringит, стабилизируется к возрасту 14-28 суток, и в дальнейшем, вплоть до возраста 360 суток прирост связанной серы в ГСАК незначи-

Таблица 4.6

Результаты определения и содержание этtringита в контрольных образцах цементного камня состава № 1

№	Наименование показателя	Величина показателя при возрасте образцов, сут.					
		14	28	60	90	180	360
1	$SO_3$ сульфатная, %	2,81	2,81	2,81	2,81	2,81	2,81
2	$SO_3$ в этиленгликоле, %	0,72	0,75	0,80	0,89	0,93	0,90
3	$SO_3$ , связанное в этtringит, %	23,30	27,05	28,58	31,70	33,31	32,14
4	$Al_2O_3$ в этиленгликоле, %	0,24	0,39	0,40	0,38	0,43	0,44
5	Коэффициент пересчета $Al_2O_3$ в $SO_3$ в этtringите, %	2,355	2,355	2,355	2,355	2,355	2,355
6	$SO_3$ по $Al_2O_3$ , %	20,21	32,11	33,91	32,00	36,11	37,00
7	Среднеарифметическое количество $SO_3$ , связанное						

	в эттрингит, %	20,75	29,58	31,25	30,19	34,71	34,57
8	Количество эттрингита по массе, %	1,35	1,79	2,09	2,02	2,17	2,16

тельный. Согласно полученным результатам при испытании цементного камня в возрасте 7 суток, содержание связанной в эттрингит серы по  $SO_3$  составило 1,52% (табл. 4.1), а количество эттрингита – около 0,10%. Поэтому, можно сделать вывод о том, что в цементном камне при твердении во влажных условиях формирование эттрингита происходило в период 7-14 суток, а его количество в нем без обмазки «Пенетроном» по массе незначительно и составляет около 2,2%.

В табл. 4.7 приведены результаты определения связанной серы по  $SO_3$  и количество эттрингита в цементных образцах, покрытых раствором проникающей капиллярной смеси «Пенетрон». Согласно полученным результатам, твердение цементного камня после обработки «Пенетроном» сопровождается приростом связанной серы в плоть до 360 суток хранения образцов. Соответственно в цементном камне возрастает содержание эттрингита: по сравнению с 14-суточным возрастом количество эттрингита к 360 суткам влажного твердения увеличивается примерно в 2,5 раз и составило 4,2%.

Таблица 4.7

Результаты определения и содержание эттрингита в цементном камне с обмазкой «Пенетрон» (состав № 2)

№	Наименование показателя	Величина показателя при возрасте образцов, сут.					
		14	28	60	90	180	360
1	$SO_3$ сульфатная, %	2,81	2,81	2,81	2,81	2,81	2,81
2	$SO_3$ в этиленгликоле, %	1,02	1,15	1,28	1,53	1,79	1,81
3	$SO_3$ , связанное в эттрингит, %	36,30	37,63	40,50	45,50	63,70	64,40
4	$Al_2O_3$ в этиленгликоле, %	2,355	2,355	2,355	2,355	2,355	2,355
5	Коэффициент пересчета $Al_2O_3$ в $SO_3$ в эттрингите, %	0,43	0,44	0,49	0,52	0,73	0,73
6	$SO_3$ по $Al_2O_3$ , %	36,12	36,96	40,96	43,68	61,42	61,42



7	Среднеарифметическое количество SO <sub>3</sub> , связанное в этtringит, %	36,21	37,30	40,33	44,59	62,56	62,96
8	Количество этtringита по массе, %	1,61	1,77	2,52	2,97	4,05	4,18

По нашему мнению, результаты определения количества этtringита в цементном камне без обработки и покрытых составом «Пенетрон» являются достаточно достоверными, так как количество связанной в этtringит серы определяли не только по количеству SO<sub>3</sub>, связанной в этtringит, но и по связанному в этtringит оксиду алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем рассчитывали среднее арифметическое количество SO<sub>3</sub>, связанное в этtringит (по методу Х.Г Раудоя и Е.Г. Оямаа). Расчет этtringита по массе производился стехометрически. Для расчета по объему необходимо учитывать, что образование этtringита сопровождается увеличением его объема в 1,5-2 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении исследований по определению фазового состава, физико-механических свойств и количества этtringита в цементном камне, полученного на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н и обработанного проникающей капиллярной смесью «Пенетрон», установлены следующие закономерности:

- применение смеси «Пенетрон» значительно повышает гидроизоляционные свойства цементного камня. Так, коэффициент размягчения цементного камня с обмазкой этим материалом значительно превышает единицу и находится в пределах 1,35-1,40. Снижается открытая пористость цементного камня;

- применение смеси «Пенетрон» способствует долговечности бетонных и железобетонных конструкций, так как за счет снижения проницаемости цементного камня для агрессивных сред повышается их срок эксплуатации;

- применение смеси «Пенетрон» повышает плотность и прочность цементного камня;

- по данным рентгенофазового анализа, основными новообразованиями при гидратации цемента и твердении камня после обработки «Пенетроном», являются гидросиликаты кальция тоберморитоподобной структуры. Этtringит  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ , гидрокарбоалюминаты кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$  и, возможно, их твердые растворы также присутствуют в составе этих новообразований, но в малых количествах. В цементном камне присутствует также  $\text{CaCO}_3$  в форме кальцита. По нашему мнению,  $\text{CaCO}_3$ , по-видимому, входит в состав материалов «Пенетрон» и может образовываться при карбонизации продуктов гидратации цементного камня. Результаты рентгенофазового анализа продуктов твердения цемента подтверждаются определением потери массы при прокаливании цементного камня при температурах от 200 до 950 °С;

- после обработки проникающей капиллярной смесью «Пенетрон» и твердении цементного камня во влажных условиях в течение 1 года количество образовавшегося этtringита составило 4,2%, что превышает содержание этtringита в цементном камне, не подвергнутом обработке «Пенетроном», примерно в 2 раза, но не превышает допустимых пределов по его количеству (до 10-12%), обеспечивающих формирование твердеющему цементу высокопрочной структуры.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев; Под общ. ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
2. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. М.: высшая школа, 1973. 503 с.
3. Курбатова И.Н. Определение трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция по методике Х.Г. Раудоя и Е.Г. Оямаа / Сб. трудов НИИЖБ «Современные методы химического анализа строительных материалов». М.: Госстройиздат, 1972.
4. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. М.: Гостройиздат, 1969. 500 с.
5. Технологический регламент на проектирование и выполнение работ по гидроизоляции и антикоррозийной защите монолитных и сборных бетонных и железобетонных конструкций. М.: НИИЖБ, 2008.