

УДК 691:699.82

*Сердюк В.Р., доктор тех наук, професор,
Христич А.В., канд. тех. наук, доцент,
ВНТУ, г.Винниця, Україна*

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ВОДОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Строительная индустрия – важная составляющая развития экономики. Перед мировым финансовым кризисом в 2007 году сфера строительства в Европе имела годовой оборот 350 млрд. евро и представляла рабочие места каждому десятому трудоспособному гражданину. Ежегодно в мире производится порядка 1 м³ бетона на одного жителя планеты. Естественно предположить, что даже небольшие изменения, например, появление новых строительных материалов, бетонов в столь огромной отрасли экономики обеспечит ощутимый эффект для ее развития.

Одним из самых актуальных способов повышения долговечности и потребительских качеств конструкций, сооружений и объектов в целом остается применение эффективных гидроизоляционных технологий и материалов. На рынке предлагается множество технологий, в зависимости от целого ряда факторов: в частности, вида объекта и геотехнических условий строительства. Среди основных факторов, влияющих на выбор гидроизолирующего или защитного материала, следует учитывать:

- расход материала на 1 м² (толщина слоя);
- стоимость; - условия применения на рабочей площадке (технологичность и возможность механизированного нанесения;
- опыт использования на аналогичных объектах;
- наличие сертификатов и инструкций по применению;
- возможность контроля качества; прогнозируемый срок эксплуатации материала (долговечность);
- ремонтпригодность;
- совместимость с другими изолирующими материалами (если они применяются на этом же объекте);
- стойкость в эксплуатационной среде (химическая, биологическая, ультрафиолетовая и радиационная стойкость);
- адгезия к защищаемой поверхности;
- адгезия вышележащего слоя;
- физико-механические свойства материала и др.

Для продления срока службы цементных бетонов, и прежде всего повышения водозащитных свойств, существует несколько принципиально отличающихся технологических приемов (рис.1).

Традиционные строительные материалы (бетон, кирпич) из-за высокой пористости подвергаются набуханию вследствие капиллярного подсоса. При переменном увлажнении и высыхании, разрушается структура материалов и снижается их прочность. Растворенные в воде соли, выходят на поверхность строительной конструкции и образуют на ней пятна - высолы, которые ухудшают внешний вид здания. Мокрые стены имеют склонность к промерзанию при менее низких температурах. При увеличении влажности конструкций зданий на 10-20% их теплоизоляционная способность снижается на 50%, появляется плесень.

Споры плесневых грибов, попадая из воздуха в благоприятные условия, где влажность стен и потолка более 5%, а влажность воздуха более 60%, оседают на их поверхности, прорастают и создают колонии. На сегодня их зарегистрировано более 100 тысяч разновидностей, хотя их существования

оценивается в 250 тысяч. В процессе жизнедеятельности грибковой плесени создаются органические и неорганические кислоты, проникая в строительные конструкции, приводят к их разрушению. Продукты жизнедеятельности плесневых грибов и сами споры, попадая в легкие людей, вызывают аллергические, простудные заболевания и заболевания органов дыхания. Кроме того, плесневые грибки, попадая на продукты, приводят к их порче. А наличие металлопластиковых окон приводит к снижению притока свежего воздуха.

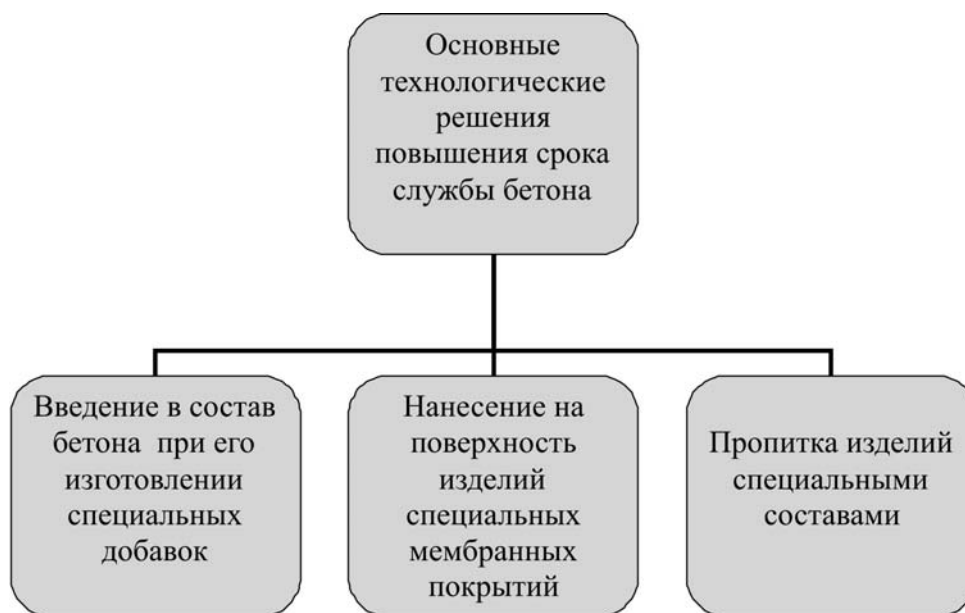


Рисунок 1 - Основные технологические подходы повышения срока службы бетонных изделий

Вода, при замерзании увеличивается в объеме до 10%, что создает в порах материалов, насыщенных водой, давление более 200 МПа. Из-за роста внутреннего давления возникают микрощели, а со временем материал разрушается. Влага, попавшая в капиллярную сеть бетона заглубленной части здания мигрирует в конструкцию стены, создает проблемы - разрушает штукатурный слой, увеличивает влажность в помещении. Водно-солевая коррозия (особенно от действия хлоридов и сульфатов) приводит к вымыванию гидроксида кальция и образованию новых гидратированных солевых структур сложного состава, существенно увеличивают кристаллизационное давление. Аллюминаты цементного камня реагируют с хлоридами с образованием гидрохлораллюминатов, сульфаты грунтовых вод - с C_3A с образованием объемной структуры $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$, что приводит к постепенному разрушению плотного бетона.

Таким образом, негативное воздействие влаги в бетоне конструктивного элемента является очевидным. Гидрофобную защиту конструктивных бетонных материалов необходимо обеспечивать еще на стадии проектирования и строительства, исключив вынужденные ремонты и неизбежные дополнительные затраты на их выполнение. А еще более эффективно производить бетоны, а лучше цементы с высокими водозащитными свойствами.

Окрасочные битумные материалы, как показали многочисленные эксперименты, не исключают, а лишь тормозят процесс водонасыщения бетона во времени. Микро капилляры битумных покрытий (при отсутствии мембран) в процессе длительной эксплуатации расширяются и умножаются, а через некоторое время покрытие теряет свои водозащитные свойства. Известны следующие данные, что сам битум не является столь эффективным гидрофобизатором, так, как это принято считать, и сам способен в течение трех лет поглощать до 10% воды [1].

Нефтяные битумы в Украине длительное время были и очевидно останутся некоторое время наиболее употребительным гидрофобизатором. При влажности почвы 5% и более бетон, как капиллярно пористый материал, увлажняется за счет капиллярного подсоса воды практически до полного водонасыщения. Поскольку битумы, представляют собой смесь метановых C_nH_{2n+2} , нафтеновых, C_nH_{2n} ароматических C_nH_{2n-6} , а также высокомолекулярных углеводов, то они подвернуты действию микроорганизмов. Твердая часть битумов представлена высокомолекулярными углеводами (асфальтенами) и их производными с молекулярной массой 1000-5000, плотностью более 1000 кг/м³. Существуют микроорганизмы, которые окисляют частично или полностью некоторые углеводы.

По данным [2] за один месяц культура грибов *Pseudomonas 1-SA-C* разрушила 90% асфальта, внесенного в среду развития этой культуры грибов.

Старение битумных материалов связано с прохождением окислительных процессов под действием воздуха, теплоты, солнечного света и ультрафиолетового излучения. Важная роль при этом отводится составу битумных эмульсий [3]. С ростом в составе битумов соединений, содержащих кислород, азот и серу, стабильность материалов на их основе уменьшается. Для повышения долговечности битумных материалов в их состав необходимо вводить антиокислительные добавки (ингибиторы) или модифицировать полимерными добавками (атактический и изотактический пропилен, стирол-бутадиен-стирольный каучук, этилен-пропилен-бутеновый каучук и др. [4].

Наращивание производства гидроизоляционных работ связано не только с возрождением строительства, но и с увеличением использования подземного пространства зданий [5]. Повышены требования к нормативной базе, регламентирующей гидроизоляцию строительных конструкций [6].

Проникающе-уплотняющие покрытия на рынке Украины представлены несколькими десятками производителей строительной химии разных стран. Среди них польская фирма *Hugrostop* [7]. Для окрасочной гидрофобизации подземных сооружений большое распространение получили битумно-латексные эмульсии, типа *Флексигум* [8]. К полимерно-гидроизоляционным материалам относятся цементно-песчаные растворы с добавками латексов, полиэтиленовых, эпоксидных эмульсий и синтетических смол.

Мысль проникающей гидроизоляции (пенетрирования) родилась в Дании сначала 50-х годов, и компанией *Vandex* был получен 1-ый одноименный материал. Потом на базе этой разработки появились в различных странах пенетрирующие системы под наименованиями *Хурех* (США, Канада), *Thoro*, *Penetron* (США), *Drizoro* (Италия) и др. [9]. Несколько позже началась разработка аналогичных смесей в РФ (*Акватрон*, *Кальматрон*, *Коралл* и т. д.), Белоруссии (*ГС Пенетрат*, *ГС Пенетрат Аква Стоп*, *ГС Пенетрат Микс*, *ГС Пенетрат Шов*, *ГС Пенетрат Инъекционный* и др.), Украине – (*Виатрон* и др.)

В качестве компонентов пенетрирующих добавок могут быть применены активный кремнезем, активный оксид алюминия, карбонаты и оксалаты щелочных металлов, сульфоалюминаты кальция и другие соединения, способные под действием воды связывать свободную известь в труднорастворимые гидросиликаты, гидроалюминаты и гидросульфоалюминаты кальция, кольматирующие капиллярно-пористую структуру бетона. Особенно интенсивно завоевывается рынок Украины гидроизоляционными материалами системы «*Пенетрон*» которая сочетает в себе несколько разновидностей материала, каждый из которых направлен на решение конкретных технологических задач: *Пенетрон* - защита от влаги и гидроизоляция бетона; *Пенекрит* - для затирки швов *Пенеплаг* - остановки течения воды под давлением; *Пенетрон-Адмикс* - добавка в раствор или бетон; *Адмикс Плюс* - затирочный раствор для свежееуложенных бетонов; *Пенебар Репид SW45* - гидронабухающий шнур и другие.

С 1997 года эта компания начала работу за пределами США более чем в 60 стран мира. В 2005 году в Екатеринбурге был открыт завод по изготовлению материалов системы *Пенетрон* из

американских комплектующих и под контролем ICS Penetron International Ltd, а с ноября 2006 года остановились поставки американских материалов и предприятие работает на собственные отечественные сырье. На сегодня реализация материалов системы Пенетрон производится через дилерскую сеть Торгового дома «Пенетрон-Россия» в России, СНГ и других странах. Все поставки материалов в страны Европы и Азии проводятся с завода в г. Екатеринбург.

Американская компания ICS Penetron International Ltd производит более 60 наименований материалов. В России Пенетрон используется с 1989 года, в Украине – на год позже.

Исследования продуктов твердения цементного камня показали, что основными новообразованиями при реакции между ионными комплексами кальция и алюминия, оксидами и солями металлов, содержащимися в цементном камне и компонентами Пенетрона являются эттрингит $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$. В цементном камне присутствует CaCO_3 в форме кальцита, который, по-видимому, может входить в состав материала Пенетрон, а также образовываться при карбонизации продуктов гидратации цементного камня [10].

В связи со стремительным ростом производства ячеистых бетонов в Украине весьма актуальной проблемой является его гидрофобизация, поскольку основные его эксплуатационные преимущества – «способность дышать» полностью исчезают при «упаковке» материала в самой стене. Стены изнутри помещения покрывают вододисперсионными красками или моющимися обоями, которые не «дышат», снаружи – аналогичными составами с аналогичными свойствами – защитными декоративными покрытиями.

Одним из способов защиты изделий из ячеистых бетонов от вредных атмосферных агентов и повышения их долговечности является объемная и поверхностная гидрофобизация путем введения в их состав добавок на стадии приготовления сырьевой смеси, например, битума, пиролизной смолы, асфальтита и др. Существующие способы гидрофобизации ячеистых бетонов можно разделить на не изменяющие и изменяющие структуру пористости бетона. Пропитка ячеистого бетона водоотталкивающими составами на глубину до 15-20 мм более эффективна, но требует дополнительного оборудования и времени.

В последние десятилетия много работ посвящено исследованиям гидрофобизации ячеистого бетона. Критерием оценки гидрофобного эффекта при введении добавок может быть водопоглощение, капиллярное всасывание, сорбция, изменение краевого угла смачивания, паропроницаемость. Немаловажным фактором при оценке влияния добавки является показатель долговечности гидрофобизирующего эффекта, т.к. при проникновении влаги в стенки капилляров на незащищенных участках возможны постепенная потеря адгезии пленок к бетону, скручивание пленок и полная потеря бетоном гидрофобных свойств.

Приведенные выше приемы повышения гидрофобных свойств ячеистого бетона не связаны с изменением фазового состава и структуры новообразований цементирующего вещества, а базируются на введении в бетон гидрофобных добавок. Модифицирование фазового состава новообразований и структуры пористости бетона путем изменения технологических параметров его изготовления явилось бы коренным решением проблемы повышения водозащитных свойств ячеистых бетонов.

Еще в 60-70 годы прошлого столетия исходя из предположения, что весь трехкальциевый алюминат цемента вступает в химическую реакцию с гипсом, было установлено, что на 1 % содержания C_3A в клинкере может быть добавлено до 1,6 % полуводного гипса [11, 12], но так как, предельная добавка гипса вызывает слишком быстрое схватывание, предложено ограничиваться добавкой гипса преимущественно до 8% от массы клинкера. Известна формула Ирку [13], для определения необходимого содержания гипса в цементе:

$$\text{SO}_3 = 6,8 \cdot 10^{-5} \cdot S_{\text{уд}} \cdot \% \text{C}_3\text{A}, \quad (1)$$

где: $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность цемента, $\text{см}^2/\text{г}$;
 $\% \text{C}_3\text{A}$ - содержание в цементе C_3A , %,

Считая формулу Ирку частным выражением для случая нормального твердения при температуре 20°C, В.А.Пьячев с соавторами [14], предложили расчетную формулу:

$$SO_3 = 6,8 \cdot C_3A \cdot S + 0,026 (t - 20), \quad (2)$$

где: C_3A - содержание в цементе C_3A , %;
 S - удельная поверхность цемента, м²/г;
 t - температура тепловой обработки образцов, °С.

Количество полуводного гипса, требуемого для связывания 1% C_3A с учетом гипса, уже введенного при помолу клинкера, можно рассчитать исходя из химической реакции взаимодействия C_3A с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. А затем, можно предварительно определить допустимое количество гипса, которое может быть введено в состав того или иного цемента исходя из содержания в клинкере C_3A [15].

Реакция взаимодействия гипса с C_3A может быть представлена в виде:



Согласно химической реакции на одну молекулу C_3A приходится три молекулы полуводного гипса. На 8% трехкальциевого алюмината потребуется полуводного гипса всего $8 \cdot 1,61 = 12,8\%$. В составе рядового цемента уже содержится гипса 3% в расчете на SO_3 , следовательно, требуемая добавка полуводного гипса (за вычетом уже содержащегося в цементе) составит – $12,8 - 5,45 = 7,35\%$. Исходя из молекулярной массы полуводного гипса можно перейти на расход двуводного гипса.

Можно предположить, что для ячеистых, пористых материалов ($B/T = 0,5 \dots 0,6$) процессы создания новообразований в условиях гидротермальной обработки будут происходить в менее «стесненных» условиях, что «снивелирует» негативное влияние структурного перехода перехода гидросульфоалюминатов с одной формы в другую и ликвидирует волнообразную характер влияния добавки гипса на прочность изделий.

Таким образом, в процессе автоклавной обработки ячеистых бетонов, оптимизируя состав компонентов, представляется возможность целенаправленного синтеза гидросульфоалюминатов кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ (эттрингит) или $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Особый интерес представляет эттрингит, образующийся с увеличением объема в 1,5-3 раза по сравнению гидроалюминатом кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, на основе которого он образуется. Эттрингит в плотном цементном камне может играть как конструктивную, так и деструктивную роль. Положительные свойства эттрингита заключаются в том, что он нерастворим в воде и поры, заполненные им, в виде комплексов дендритных кристаллов, не пропускают воду. Деструкция цементного камня под влиянием эттрингита обусловлена увеличением его объема при кристаллизации гидросульфоалюмината.

Цементные материалы, содержащие TiO_2 , интересны не только из-за своих свойств самоочищения. Исследования, проводимые в рамках проекта Canyon Main Street (Техас, США), показывают, что такие материалы, кроме того, могут успешно бороться с загрязнениями воздуха в городах. Среди загрязнителей, которые могут быть ими уничтожены, – самые главные «отравители» воздуха в городах: NO_x , SO_x , NH_3 , CO , летучие органические углеводороды, такие как бензол и толуол, органические хлориды, альдегиды и конденсированные ароматические соединения. Благодаря фотокатализу поверхность из такого цемента может сама собой очищаться. Происходит это тогда, когда солнечные лучи касаются стен здания: диоксид титана, входящий в их состав, действует как катализатор и ускоряет химическую реакцию.

Весьма перспективной и альтернативой технологией поверхностной и объемной гидрофобизации или эффективной защиты покрытия стен из ячеистого бетона может стать

технология с эффектом «лотоса». Любая влага, попадающая на листья лотоса, тут же собирается в шарики и падает вниз, забирая с собой частички пыли и грязи. Только с изобретением электронного микроскопа секрет лотоса был открыт немецким биологом Вильгельмом Бартлоттом в 1975 году. Секрет кроется в микроскопических бугорках, которыми покрыты листья. Бугорки, в свою очередь, покрыты еще более мелкими «нановолосинками». Капля воды, попадая на такую бугристую поверхность, не может равномерно расположиться на ней, т.к. этому мешают силы поверхностного натяжения. Поэтому капли скатываются с поверхности листа, не оставляя следа и смывая грязь, пыль и бактерии. Лишь в начале 1990-х Бартлотту удалось воспроизвести механизм, изобретенный природой, в лаборатории на искусственных поверхностях и в 1997 году запатентовать метод и зарегистрировать торговую марку Lotus-Effect®.

В 1999 году краску с эффектом лотоса – Lotusan – выпустила немецкая фирма Sto. Краска с эффектом лотоса содержит в себе микрокристаллы стеклянных частиц, которые создают бугорки, как у листа лотоса, и не позволяют каплям воды задерживаться и растекаться по поверхности, – они просто скатываются, забирая с собой частицы грязи. Германский концерн Deutsche Steinzeug имеет ряд патентов в области водо- и грязеотталкивающих покрытий керамики. Производится даже черепица для крыш, отталкивающая воду и грязь по тому же принципу, что и листья лотоса.

Цементы, модифицированные наночастицами TiO_2 , сохраняют свой цвет в течение длительного времени даже под воздействием агрессивного городского окружения, применяться с середины 90-х годов прошлого века, когда итальянской фирмой Italcementi был разработан цемент марки Bianco TX Millennium для строительства церкви Dives in Misericordia в Риме. В последующие годы эти цементы были использованы в ряде европейских архитектурных проектов в зданиях во Франции, Италии и Бельгии [16]. В Японии, Италии, Франции, Бельгии и Голландии были проведены многочисленные испытания дорожных покрытий из бетона с добавлением нанокатализаторов. Измерения у шоссе близ Милана при интенсивности дорожного движения 1200 транспортных единиц в час показали, что в безветренную погоду это покрытие способно поглощать до 65 % диоксида азота и монооксида углерода. При этом активность покрытия сохранялась и через год после его укладки. Результаты проверки были подтверждены Национальным исследовательским советом Италии. Поэтому не удивительно, что в Италии уже в 2006 г. общая площадь фотоактивных цементных поверхностей составляла примерно 400000 м².

Сейчас добавки и присадки из наноматериалов используют при производстве бетона, стали, стекла и разнообразных строительных покрытий. Добавляя в бетон наночастицы SiO_2 , Fe_2O_3 и углеродные нанотрубки, увеличивают его прочность. В настоящее время добавки наночастиц TiO_2 широко применяются в красках, специальных цементах и других строительных материалах. В лабораторных условиях при введении нанодисперсных составляющих в количестве до 30 кг/м³ или 2–3 % от массы цемента можно получить бетон с прочностью при сжатии в 3–4 раза больше обычного. По мнению специалистов, в течение ближайших 5 лет за счет применения нанотехнологий прочность бетона может быть доведена до 300 МПа, что почти в 10 раз превышает среднюю прочность современных бетонов. Такие материалы должны выдерживать более 3000 циклов замораживания и оттаивания и даже в морской воде служить более 100 лет.

Выводы

Повышение водозащитных свойств бетонов обеспечивает увеличение долговечности и потребительских качеств конструкций, сооружений и объектов. Наряду с традиционными технологическими решения гидрофобизации плотных и ячеистых бетонов представляется возможным использовать целенаправленный синтез необходимых новообразований, за счет оптимизации состава исходной смеси.

Использование нанодисперсных добавок и составе бетонов и защитных покрытий ячеистого бетона обеспечит улучшению их эксплуатационных свойств в целом и даст дополнительный экологический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попченко С.Н. Справочник по гидроизоляции сооружений – Л.: Стройиздат. 1981. - 304с.
2. Позмогова И.Н. Культивирование микроорганизмов, потребляющих жидкие Н-алканы / Изд-во АН СССР: Серия биологическая, 1966. - №4 -360 с.
3. Сердюк В.Р., Батман КВ. Нова технологія устаткування для приготування бітумних емульсій // Збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. -2009. -№34. -С.93-98.
4. Кривенко П.В. и др.Строительное материаловедение: Учебник. К.: Основа, 2007. – 704 с.
5. Сердюк В.Р., Міщенко О.О. Гідрофобізація та гідроізоляція бетонів в умовах високого рівня ґрунтових вод // Строитетельные материалы и изделия. – 2008. -№5. С. 5-8.
6. Гармаш О.І., Хоменко В.П. Сучасні вимоги та нормативна база гідроізоляції будівельних конструкцій. // Збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. -2009. -№34. -С.35-37.
7. Дигодюк В.І. Гідроізоляційний матеріал Nugrostop для промислового та цивільного бкудівництва. // Збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. -2009. -№34. -С.41-43.
8. Онищенко А.М., Резник Ю.Л., Садовський О.А. «FLEXIGUM» Современная гидроизоляционная технология в строительстве подземных сооружений// Збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. -2009. -№34. -С.74-77.
9. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.alitstroysevis.ru>.
10. Отчет по научно-исследовательской работе «Состав продуктов твердения цементного камня до и после нанесения проникающей капиллярной смеси «Пенетрон». УГТУ –УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург. 2010. 43с. Электронный ресурс. Режим доступа: http://penetron.ru/uploads/goods/docs/UGTU_Penetron_2010.pdf.
11. Скрамтаев Б.Г. Вопросы технологии быстротвердеющего и высокопрочного бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. –Бетон и железобетон. 1955, №11.-С. 24-28.
12. Пойкер С. Влияние гипса на свойства цементного раствора и цементного теста, подвергнутых кратковременной термической обработке. – В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. –М: Стройиздат, 1976, т.2, кн .2. -С.135-139.
13. Рейндорф З. Пропаривание бетона при атмосферном давлении (генеральный доклад) –В кн.: Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций/ РИЛЖ.-М.: Стройиздат, 1968. –С.130-139.
14. Влияние гипса на твердение портландцемента в зависимости от его состава и условий твердения / В.А. Пьячев, В.К. Механошин и др.-Известия вузов. Строительство и архитектура, 1971, №12. –С. 65-69.
15. Конопленко А.И. Технология бетона. Расчеты и задачи. Издательское объединение «Вища школа» 1975. – С.120-121.
16. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.nanobuild.ru/Nanobuild_1_2009.pdf/