УДК 666.972

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА МОРОЗО- И КОРРОЗИЕСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Серова Р.Ф., Кожас А.К., Тоимбаева Б.М., Рахимов А.М.

Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: galinrah@mail.ru

Проведен анализ исследований влияния модифицирования на основные свойства цементных материалов, в частности, на морозо- и коррозиестойкость. Дано объяснение, что высокие физико-механические свойства модифицированного коллоидного цементного клея, морозостойкость и сульфатостойкость обусловлены улучшением качества пористой структуры цементного камня. Цементные материалы, изготовленные на основе модифицированного коллоидного цементного клея, имеют высокую стойкость в отношении разрушающего действия сульфатной коррозии (коррозия снижается в 2,7–4,5 раза) и действия мороза (морозостойкость увеличивается в 2–3 раза и более). Получены коэффициенты морозостойкости предлагаемых цементных материалов после 400 циклов попеременного замораживания и оттаивания, близкие к единице ($K_{мрз} \approx 0{,}99$), то есть материал практически сохраняет исходную прочность. Высокие показатели долговечности обеспечиваются действием не только комплексной гидрофобизации (гидрофобизирующий модификатор плюс водонерастворимый трегер), но и присутствием волокнистого наполнителя – волластонита, увеличивающего трещиностойкость материала.

Ключевые слова: модифицирование, коллоидный цементный клей, комплексная гидрофобизация, водонерастворимый трегер

EFFECT OF MODIFYING ON FROST AND CORROSION RESISTANCE OF CEMENT MATERIALS

Serova R.F., Kozhas A.K., Toimbaeva B.M., Rakhimov A.M.

Karaganda state technical university, Karaganda, e-mail: galinrah@mail.ru

Analytical studies of the effect of modifying on the basic properties of cement materials have been carried out. The observed properties were frost and corrosion resistance. It was indicated that the high physical-mechanical properties of the modified colloidal cement glue, its frost and sulfate resistance are caused by improving the quality of the porous structure of cement stone. Cementitious materials made on the basis of the modified colloidal cement glue, have shown high resistance when exposed to destructive sulfate attacks (corrosion is reduced 2,7–4,5 times) and freezing (frost resistance increases by 2–3 times or more). There has been received the coefficient of the frost resistance of the proposed cementitious materials after 400 cycles of alternate freezing and thawing which is close to unity ($F \approx 0{,}99$), that is, the material almost keeps the original strength. High durability results are provided not only by complex hydrophobization (water-repellent modifier plus water-insoluble träger/bearer) but also by the presence of fibrous filler – wollastonite, increasing the crack resistance of the material.

Keywords: modifying, colloidal cement glue, complex hydrophobization, water-insoluble träger/bearer

Известно, что кинетика и степень коррозионного и морозного разрушения цементных материалов в значительной степени определяются особенностями его структуры.

В зависимости от строения молекул ингредиентов, составляющих модификатор, и состава модификатора меняются характер гидратации цемента, структурообразования цементного камня и его физико-механические свойства. Доказано, что первостепенное значение в высокой стойкости цементных материалов имеет их пористость: воздушные, седиментационные, контракционные поры, их размер, количество, характер распределения в объеме цементного материала, наличие гидрофобизирующих «вкрапленников» как на внутренней поверхности пор и капилляров цементного камня, так и встроенных в объеме полученных гидратных новообразований. Применение модификаторов гидрофобизирующего действия позволяет получать цементные материалы высокой стойкости к действию агрессивных сред, мороза и сложных разрушающих воздействий среды [2, 4].

Исследования Ткач Е.В., Рахимова М.А., Рахимовой Г.М. показывают, что технический прием объемной гидрофобизации цементных материалов нового порядка может быть осуществлен комплексным применением гидрофобизирующих модификаторов и гидрофобных водонерастворимых трегеров [1].

Условно можно в этом случае процессы гидрофобизации цементных материалов рассматривать в последовательности:

– первая фаза: гидрофобизация внутренней поверхности пор и капилляров цементного камня в бетоне, достигаемая в результате хемосорбционного взаимодействия органических соединений (ПАВ – поверхностно-активных веществ) с гидратными новообразованиями цемента, способствует уменьшению разрушительного действия морозного пучения, снижению вероятности образования и роста зародышей кристаллов солей, что в сочетании с эффектом пластификации и снижения водопотребности бетонной смеси положительно влияет на стойкость бетона [3, 4];

– вторая фаза: применение трегера позволяет увеличить концентрацию гидрофобизирующих ингредиентов в удельном объеме цементного камня, что существенным образом отодвигает процесс образования трещин во времени (трещины в цементном камне без трегеров образуются раньше в 3–5 раз и развиваются быстрее) и, в конечном счете, увеличивает долговечность цементных материалов.

Исследовалась стойкость цементного камня и цементного раствора, изготовленных на основе модифицированного коллоидного цементного клея типа МКЦ к действию сульфатной агрессии и мороза. Результаты испытаний приведены в таблице.

Результаты испытания цементных материалов на основе модифицированного коллоидного цементного клея на морозостойкость

Вид материала	Потери в массе, %, после циклов					$K_{мрз*}$ после циклов				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
Без добавки	2,9	5,11	8,97	–	–	0,92	0,86	0,74	–	–
МКЦ–А	нет	нет	1,96	2,18	2,42	0,97	0,98	0,90	0,89	0,88
МКЦ–АУ	нет	нет	1,88	1,95	2,24	0,97	0,99	0,90	0,89	0,89
МКЦ–АВ	нет	нет	1,60	1,97	2,15	0,97	0,12	0,10	0,90	0,90
МКЦ–АТ	нет	нет	нет	нет	1,45	1,00	0,9	0,91	0,92	0,93
МКЦ–АПС	нет	нет	нет	нет	1,10	1,05	1,09	1,14	1,95	1,10

Анализ результатов таблицы показывает, что предлагаемые цементные материалы, изготовленные из модифицированного коллоидного цементного клея, имеют высокие показатели стойкости. Разрушающее действие сульфатной коррозии, судя по росту массы цементного камня вследствие образования продуктов коррозии, в частности эттрингита, снижается в 2,7–4,5 раза; процессы высолообразования существенным образом флегматизируются и сводятся к появлению едва заметных следов (лучшие результаты показывают составы МКЦ-АТ и МКЦ-АПС). В то же время образцы цементного материала без модифицирования уже через 6 месяцев испытаний почти полностью покрылись высолами. Результаты испытания на морозостойкость также показывают, что предлагаемые модифицированные цементные материалы существенным образом выгодно отличаются от цементного камня без модификаторов.

В цементном камне и растворе на основе модифицированного коллоидного цементного клея типа МКЦ признаки разрушения (шелушение) от действия мороза начали проявляться только после 250–300 циклов, при сохранении высокого коэффициента морозостойкости (от 0,88 до 1,1), в то время как бетон без добавок был снят с испытаний после 200 циклов попеременного замораживания и оттаивания с потерей прочности более 25%. Полученный результат высокой стойкости модифицированных цементных материалов к действию мороза и агрессивной среды связан не только с плотностью, особенностями капиллярно-пористой структуры и кинетикой диффузии агрессивного водного раствора, но и с подавлением роста кристаллов и их модифицированием, что существенно снижает кристаллизационное давление солей в порах материала, и именно кристаллизационное давление солей и морозное пучение приводят к разрушению строительных конструкций.

Таким образом, также подтверждено и установлено, что высокая стойкость модифицированных цементного камня и цементного раствора связана со снижением скорости протекания процессов коррозии и коррозии вследствие применения комплексного модифицирования, в нашем случае, а также применения разработанных нами гидрофобизирующих комплексных модификаторов и гидрофобного трегера, а также механоактивации смеси «цемент плюс ингредиенты модификатора».

В нашем случае в состав гидрофобизирующих модификаторов включен волокнистый ингредиент (волластонит), который, по-нашему мнению, обеспечивает, вследствие микроармирования, эластичность поровых мембран и, тем самым, снижает разрушение от роста кристаллов эттрингита и фазового перехода воды в лед.

Волокнистый наполнитель можно также рассматривать, по Гриффитсу, как действенный «тормоз» развития трещин (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что развитию трещин препятствуют не только гидрофобный водонерастворимый трегер, но и включения волластонита.

Косвенным доказательством, что не только гидрофобный водонерастворимый трегер плюс гидрофобизирующий модификатор, но и волластонит способствуют повышению морозостойкости, могут также быть результаты испытания цементного камня на водопоглощение до и после испытания их на морозостойкость (рис. 2).

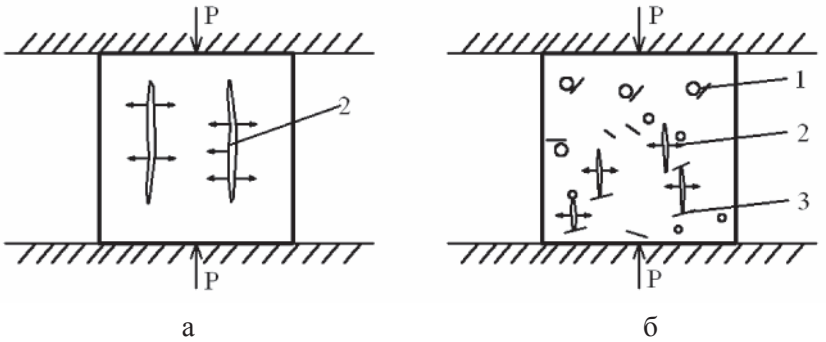

Рис. 1. Схема развития трещин при испытании образцов-кубов на прессе (стенки пресса смазаны маслом для исключения трения – эффекта обоймы):
а – цементный камень без модификатора; б – цементный камень с гидрофобизирующим модификатором, содержащий ингредиент волластонит плюс гидрофобный трегер;
1 – гидрофобный трегер; 2 – след развития трещин; 3 – волластонит

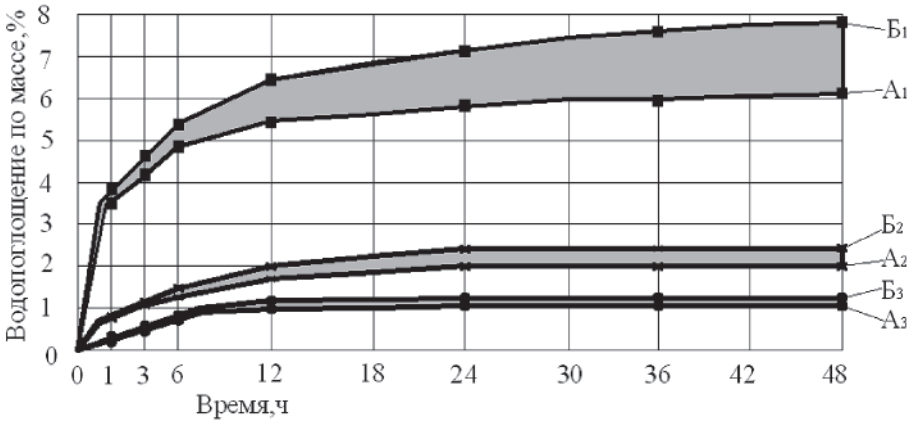

Рис. 2. Водопоглощение цементных материалов на основе модифицированного коллоидного цементного клея до и после испытания на морозостойкость:
$А_1$ и $Б_1$ – цементный камень без добавок соответственно до и после испытания на морозостойкость; $А_2$ и $Б_2$ – цементный камень на основе состава МКЦ–АВ;
$А_3$ и $Б_3$ – цементный камень на основе МКЦ–АТ

В основе опыта лежит факт, что чем меньше морозостойкость материала, тем больше в нем произошли разрушения структуры цементного камня вследствие морозопучения, что является причиной повышения водопоглощения.

Сближение кривых кинетики водопоглощения до и после испытания на морозостойкость указывает на высокий потенциал морозостойкости материала.

Из рис. 2 видно, что сближение кривых водопоглощения до и после испытаний на морозостойкость происходит в случае применения комплексного модифицирования (гидрофобизирующий модификатор с волластонитом плюс гидрофобный водонерастворимый трегер с последующей механоактивацией их в смеси с цементом).

В данном случае также видно, что совместное действие гидрофобизирующего модификатора и гидрофобного трегера МКЦ-АТ приводит к существенному снижению разрушительных процессов корразии в гидрофобизированной структуре. Именно взаимоусиление (эффект синергизма) действий гидрофобизирующей добавки и гидрофобного трегера обеспечивает создание объемной рациональной гидрофобизации цементного камня и бетона в целом, что соответствует также и научным воззрениям [4, 5].

Таким образом, применение в технологии цементных материалов модифицированного коллоидного цементного клея типа МКЦ позволяет технологу решать задачи по получению цементных материалов с требуемыми физико-техническими свойствами многоцелевого назначения для ремонта, восстановительных работ и изготовления новых изделий с высокой эксплуатационной надежностью.

Список литературы

1. Иманов М.О., Рахимова Г.М., Серова Р.Ф. Современные тенденции в технологии модифицированных бетонов // Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан–2030»: труды X Юбилейной Международной научной конф. – Караганда, 2007. – С. 468–470.

2. Соловьев В.И. Новые высокоэффективные технологии модифицированного бетона // Бетон и железобетон – пути развития: матер. II Всеросс. (междунар.) конф. по бетону и железобетону. – М., 2005. – С. 420–426.

3. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. – Алматы: Наука, 1990. – С. 41–52.

4. Соловьев В.И., Ергешев Р.Б. Эффективные модифицированные бетоны. – Алматы: КазГосИНТИ, 2000. – 287 с.

5. Томашпольский А.Л. Гидрофобизирующий пластификатор усиленного действия в технологии безвибрационных бетонов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1980. – 24 с.

References

1. Imanov M.O., Rakhimova G.M., Serova R.F. *Trudy 10 Yubileinoi Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Sovremennye tendentsii v tehnologii betonov»* (Proc. 10th Int. Scient. Conf. «Current trends in the technology of modified concrete»). Karaganda, 2007. pp. 468–470.

2. Soloviev V.I. *Materiali 2 Vserossiiskoi mezhdunarodnoi konferentsii po betonu i zhelezobetonu «Novye vysokoefektivnye tehnologii modifitsirovannogo betona»* (Proc. 2th All-Russian Int. Conf. «New high technologies of modified concrete. Concrete and reinforced concrete – the path of development». Moscow, 2005. pp. 420–426.

3. Soloviev V.I. *Betoni s gidrofobiziruyushimi dobavkami*. [Concrete with water-repellent admixtures]. Almaty. Nauka Publ., 1990. pp. 41–52.

4 Soloviev V.I., Yergeshev R.B. *Efektivnye modifitsirovannye betoni*. [Effecient modified concrete]. Almaty. KazGosINTI Publ., 2000. 287 p.

5. Tomashpolsky A.L. *Gidrofobiziruyushyi plastifikator usilennogo deistvia v tehnologii bezvibratsionnyh betonov*: *Aftoref. dis. kand. tehn. nauk*. [Water-reppelent plasticizer of enhanced vibration-free action in concrete technology]. Moscow. 1980. 24 p.

Рецензенты:

Байджанов Д.О., д.т.н., профессор Карагандинского государственного технического университета, г. Караганда;

Утенов Е.С., д.т.н., профессор Карагандинского государственного технического университета, г. Караганда.

Работа поступила в редакцию 03.08.2012.