

Оптимизация состава гидрофобизированного ячеистого бетона по его влагопереносным и водоудерживающим характеристикам

С Д Лаповская^{1,3}, В И Клапченко², Г Е Краснянский², Ю Г Гасан¹ и И А Кузнецова^{2,4}

¹ кафедра строительных материалов, строительного факультета, Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев, Украина

² кафедра физики, факультет инженерных систем и экологии, Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев, Украина

³ государственное предприятие «Украинский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт строительных материалов и изделий «НИИСМИ», Киев, Украина

⁴ kuznetsova.io@knuba.edu.ua

Аннотация. Статья посвящена исследованию возможности получения информации о морозостойкости и прочности бетона на основании анализа его влагопереносных и равновесных водоудерживающих свойств. Исследованы зависимости коэффициента диффузии влаги, равновесного влагосодержания при различных значениях относительной влажности воздуха и пористости образцов ячеистого бетона автоклавного твердения от концентрации гидрофобизирующей добавки. Проведено сопоставление результатов этих измерений с данными по морозостойкости, полученными прямым методом согласно действующим стандартам. Показано, что влагопереносные и водоудерживающие характеристики могут использоваться для назначения оптимальных по морозостойкости и прочности составов бетона. Рассмотрены механизмы влияния гидрофобизатора на морозостойкость при различных его концентрациях. Установлено, что оптимальным является состав бетона, содержащий 2% гидрофобизирующей добавки.

1. Введение

Вопросы энергоэффективности, ресурсосбережения, снижения эксплуатационных расходов и повышения комфортности жилья сохраняют свою первоочередную важность в практике строительства. Повышение требований к теплозащитным свойствам наружных ограждающих конструкций зданий побуждает к применению для их устройства высокоэффективных теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов таких, как автоклавный ячеистый бетон. Изделия, изготовленные из автоклавного ячеистого бетона, отличаются достаточно хорошей прочностью, высокой теплоизолирующей способностью и позволяют получить существенную экономию энергии, необходимой для отопления объектов при одновременном обеспечении здорового микроклимата в помещениях [1-4].

С целью повышения конкурентоспособности ячеистых бетонов в современных условиях актуальной задачей является дальнейшее улучшение физико-технических свойств этих материалов и создание энергосберегающих технологий их изготовления. Современные

строительные нормы предъявляют к материалам стеновых ограждений ряд обязательных требований, среди которых одними из наиболее важных являются высокие прочность и морозостойкость. Для таких пористых строительных материалов как ячеистый бетон, величины этих показателей изменяются в зависимости от содержания в них влаги: прочность и морозостойкость материала в водонасыщенном состоянии снижаются, а теплопроводность растет [5]. Снизить показатели сорбционного влагосодержания и водопоглощения ячеистого бетона до определенного оптимального значения возможно путем оптимизации его структуры.

Стойкость бетона при попеременном замораживании-оттаивании является главным фактором, определяющим возможность его применения в условиях холодного климата. Она непосредственно связана с влажностными свойствами бетона, которые зависят от величины и характера его пористости, состояния поверхности твердой фазы. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость. В то же время для ее повышения важно, чтобы в бетоне были равномерно распределены мелкие сферические поры, служащие резервуарами, в которые может мигрировать образующийся при замораживании избыток воды [6, 7].

Одним из направлений оптимизации структуры строительных материалов является их гидрофобизация с помощью различных органических соединений, способных придать твердой фазе материала водоотталкивающие свойства. При этом роль гидрофобизирующих добавок в повышении морозостойкости бетона изучена недостаточно и обычно связывается с затруднением подсоса воды в бетон и ее миграции, а также с увеличением количества замкнутых пор, незаполняемых водой при насыщении бетона [8, 9].

Величину и характер пористости материала, определяющие его морозостойкость, можно установить на основании исследования его равновесных водоудерживающих и влагопереносных свойств, которые отражают кинетику миграции влаги в материале.

В данной работе представлены результаты исследования влияния гидрофобизации на морозостойкость ячеистого бетона и показана возможность подбора оптимального с этой точки зрения состава бетона по его водоудерживающим и влагопереносным характеристикам.

2. Экспериментальная часть

2.1. Подготовка образцов из автоклавного ячеистого бетона

Для приготовления бетонных образцов использовали цемент СЕМ I 42,5 N по украинскому стандарту ДСТУ Б EN 197-1: 2015, негашеная известь по ДСТУ Б В.2.7-90: 2011 с содержанием активного СаО + MgO 80%, кварцевый песок по ДСТУ Б В.2.7-32-95 с содержанием кварца 85%, алюминиевый порошок по ГОСТ 5494-95 и вода по ГОСТ 23732. Для объемной гидрофобизации ячеистого бетона использовали полидиметилсилоксановую эмульсию. Для определения морозостойкости и прочности на сжатие образцы бетона изготавливали в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-45: 2010 и ДСТУ Б В.2.7-214: 2009. Размеры образцов составляли 100×100×100 мм.

Для проведения исследований водоудерживающих и влагопереносных свойств ячеистых бетонов были изготовлены отдельные серии экспериментальных образцов размером 50×50×50 мм. Три образца каждой серии вместе со специально подобранными стальными пластинами для гашения положительной плавучести использовали для измерения коэффициента диффузии воды. Три оставшихся образца каждой серии после дробления в прессовочном оборудовании фракционировали с помощью сит, оставляя для исследования равновесных водоудерживающих свойств фракцию со средним размером 4 мм.

2.2. Определение свойств ячеистого бетона

2.2.1. Определение прочности на сжатие и морозостойкости. Измерения прочности на сжатие и морозостойкость проводили в соответствии с вышеуказанными стандартами. Согласно ДСТУ Б В.2.7-45:2010 морозостойкость бетона равна определенному количеству циклов замораживания-оттаивания водонасыщенных образцов, при которых прочность бетона на

сжатие уменьшается не более чем на 15%, и потеря массы образца не превышает 5%. Метод определения морозостойкости включает циклическое замораживание образцов на воздухе с температурой $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение не менее 4 ч, а затем оттаивание под водой при комнатной температуре в течение не менее 4 ч. Каждое замораживание - оттаивание рассматривали как один цикл исследования. Для исследовательских целей после 25-го цикла, а затем после каждого 5-го цикла определяли потери массы и прочности на сжатие по сравнению с образцами, не подвергавшимися процедуре замораживания-оттаивания.

2.2.2. Определение водоудерживающих и влагопереносных характеристик. Измерения равновесных водоудерживающих характеристик экспериментальных образцов ячеистого бетона проводили известным методом определения изобар адсорбции [10]. Для этого кюветы с измельченными образцами (фракция 3...5 мм), находящиеся при температуре t_1 , обдували воздухом, насыщенным водяным паром при более низкой температуре t_2 . Относительную влажность воздуха φ , при которой находились образцы, рассчитывали по формуле

$$\varphi = \frac{p_s(t_2)}{p_s(t_1)}, \quad (1)$$

где $p_s(t_1)$, $p_s(t_2)$ – давления насыщенных паров воды при температурах t_1 и t_2 , соответственно. Равновесные влагосодержания образцов U_φ рассчитывали по их массам, измеренным весовым способом:

$$U_\varphi = \frac{m_\varphi - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

где m_φ – масса образца, находившегося в равновесии с воздухом, имеющим относительную влажность φ , m_0 – масса сухого образца. Для целей данной работы определяли не полную изобару адсорбции, а лишь влагосодержания при трех фиксированных значениях относительной влажности φ : 0,3; 0,6 и 0,95.

Определение коэффициента диффузии влаги D исследуемых образцов ячеистого бетона проводилось по кинетике капиллярной пропитки [11] полностью погруженных в воду образцов. В этом методе автоматически определяется максимальное влагосодержание U_m образцов как относительное количество влаги, поглощенной пористым материалом при его контакте с водой, по отношению к сухой массе m_0 материала:

$$U_m = \frac{m_s - m_0}{m_0}, \quad (3)$$

где m_s – масса насыщенного водой образца. Максимальное влагосодержание позволяет определить открытую пористость P_O дисперсных материалов – отношение объема поглощенной влаги $V_{\text{H}_2\text{O}}$ к объему образца V_0 :

$$P_O = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_0} = \frac{(m_s - m_0) \cdot \rho_0}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_0} = \frac{\rho_0}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{m_s - m_0}{m_0} = \frac{\rho_0}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot U_m, \quad (4)$$

где ρ_0 , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотности сухого образца и воды, соответственно.

Величину закрытой пористости P_c можно рассчитать по экспериментальным данным. Ее значение равно разности между полной P и открытой пористостью P_O : $P_c = P - P_O$. Полная пористость P определяется по средней плотности образцов ρ_0 и средней плотности твердой фазы ρ_1 сырьевых компонентов смеси:

$$P = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}. \quad (5)$$

Учитывая компонентный состав смеси, имеем $\rho_1 \approx 2600 \text{ кг/м}^3$, что дает практически одинаковую величину полной пористости по всем сериям образцов $P = 80\%$.

3. Результаты и обсуждение

Полученные значения морозостойкости F , прочности на сжатие R и средней плотности ρ_0 исследуемых образцов ячеистого бетона при различных концентрациях c гидрофобизатора представлены в табл.1 и на рис.1. Установленные водоудерживающие и влагопереносные характеристики представлены в табл.2, на рис.2 и на рис.3.

Таблица 1. Морозостойкость, прочность на сжатие и средняя плотность ячеистого бетона при различных концентрациях гидрофобизатора.

| c (%) | F (циклов) | R (МПа) | ρ_0 (кг/м ³) |
|---------|--------------|-----------|-------------------------------|
| 0 | 25 | 2,2 | 535 |
| 1 | 30 | 2,4 | 530 |
| 2 | 50 | 3,5 | 540 |
| 3 | 35 | 3,2 | 537 |
| 4 | 40 | 2,9 | 531 |
| 6 | 75 | 2,6 | 522 |

Как следует из табл.1 и рис.1, морозостойкость образцов ячеистого бетона возрастает во всем исследованном диапазоне концентраций гидрофобизатора за исключением области 2...3%, где она падает. Причем, при $c > 2...3\%$ заметно уменьшается прочность образцов.

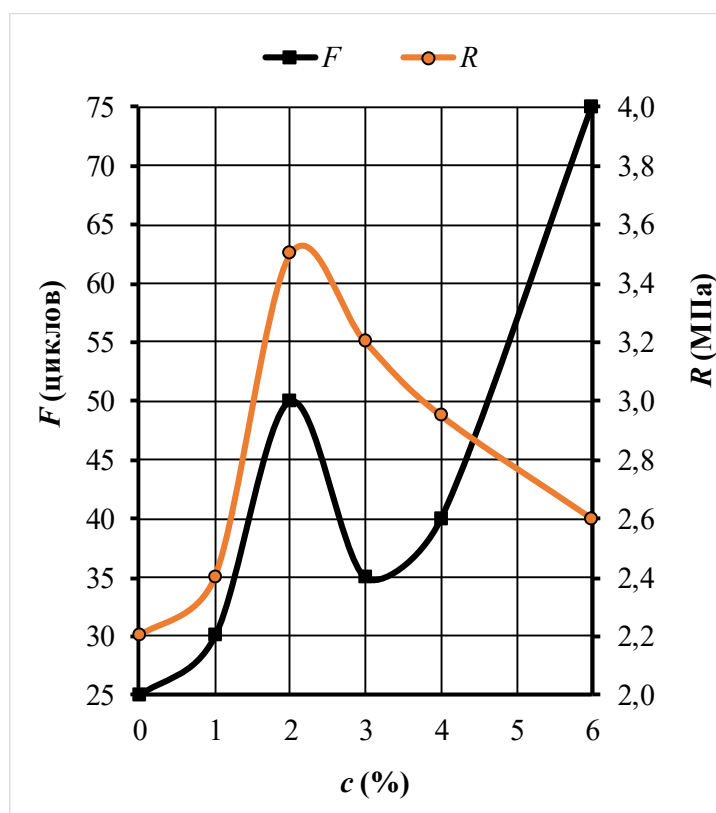


Рис. 1. Зависимости морозостойкости и прочности на сжатие ячеистых бетонов от концентрации гидрофобизатора.

В соответствии с существующими представлениями (например, [12, 13]), морозное разрушение бетона не обязательно связано с расширением воды при замораживании. Основными деструктивными факторами, определяющими повреждение бетона, являются гидравлическое давление воды при ее отжати от фронта промерзания, кристаллизационное давление льда при его агрегации и возникающее осмотическое давление. Проявление каждого из перечисленных факторов зависит от условий замораживания, степени водонасыщения бетона, его структуры, состояния поверхности твердой фазы и других параметров.

При введении в состав бетона добавки гидрофобизатора она адсорбируется в виде мономолекулярных слоев на стенках крупных пор и капилляров, образующихся при схватывании и вспучивании ячеистобетонной массы. Это приводит к увеличению количества замкнутых пор, не заполняемых водой (закрытой пористости P_c), которые могут выступать в роли резервных, способствующих повышению морозостойкости бетона. На увеличение количества полностью или частично замкнутых пор при изменении концентрации гидрофобизатора в области 0...2% указывает снижение в этом диапазоне коэффициента массопереноса и открытой пористости P_o образцов (рис.3). При этом незначительный рост пористости в области 0...1% связан с воздухововлечением при введении гидрофобизирующей добавки.

Таблица 2. Водоудерживающие и влагопереносные характеристики ячеистого бетона при различных концентрациях гидрофобизатора.

| c (%) | U_φ (%) при φ (%) | | | $D \cdot 10^8$ (m^2/c) | U_m (%) | P_o (%) | P_c (%) |
|---------|-----------------------------------|-----|------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,3 | 0,6 | 0,95 | | | | |
| 0 | 0,22 | 2,6 | 4,5 | 48,0 | 81 | 43 | 37 |
| 1 | 0,23 | 1,9 | 3,7 | 7,4 | 92 | 48 | 32 |
| 2 | 0,22 | 1,4 | 1,9 | 1,0 | 66 | 36 | 44 |
| 3 | 0,24 | 2,1 | 2,7 | 24,0 | 102 | 54 | 26 |
| 4 | 0,23 | 2,5 | 4,2 | 0,9 | 84 | 44 | 36 |
| 6 | 0,22 | 2,3 | 5,1 | 0,1 | 66 | 34 | 46 |

Из табл.2 видно, что те серии образцов, где закрытая пористость максимальна, обладают наивысшими показателями морозостойкости. Это серии с концентрацией добавок гидрофобизатора 2% и 6%.

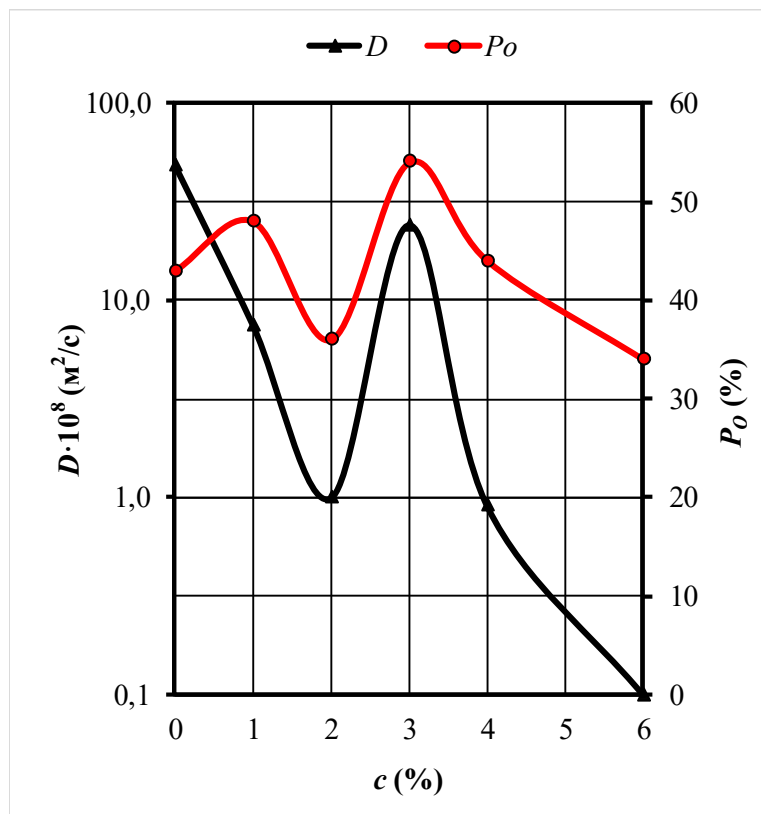


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии влаги и открытой пористости ячеистых бетонов от концентрации гидрофобизатора.

Как было показано в [14], использование в составе ячеистобетонных смесей полидиметилсилоксановых эмульсионных добавок в количестве до 2% способствует формированию замкнутых пор меньшего диаметра и меньшей толщины межпоровых перегородок по сравнению с составом без добавок. Это должно приводить [15] к снижению гидравлического давления и, следовательно, также способствовать повышению морозостойкости бетона в этом диапазоне концентраций гидрофобизатора.

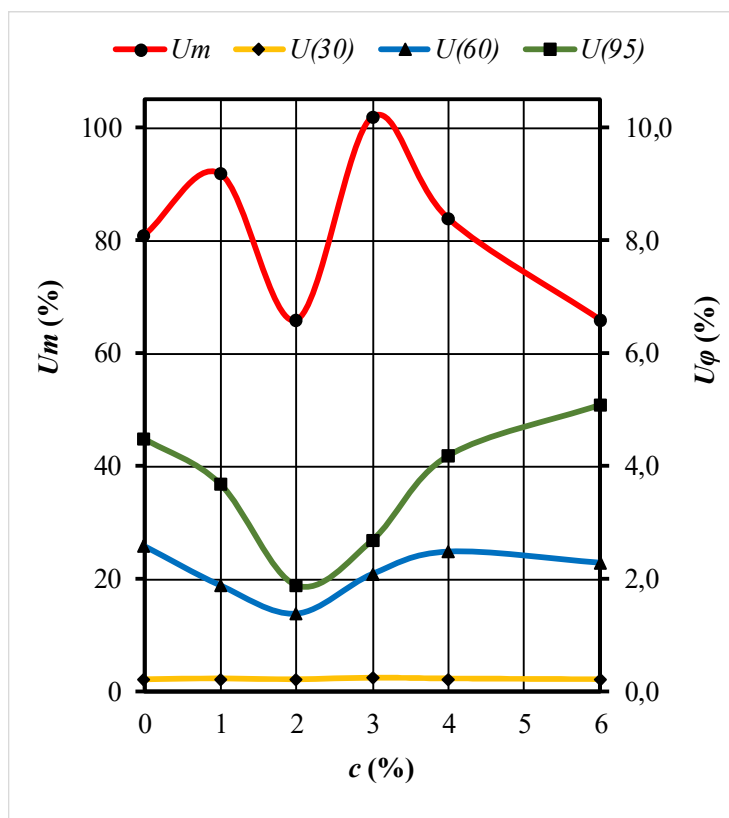


Рис. 3. Зависимости влагосодержания ячеистых бетонов при различных значениях относительной влажности от концентрации гидрофобизатора.

Еще одним механизмом повышения морозостойкости ячеистого бетона при его гидрофобизации может быть значительное ослабление осмоса [6], ответственного за образование линз льда в устьях капилляров. Кластеры из молекул воды, участвующие в осмосе, могут образовываться при $t < 0^{\circ}\text{C}$ лишь в пристенных слоях воды, структура которых изменена в присутствии мощных ненасыщенных полей поверхности твердой фазы. По данным сорбционных измерений толщина пристеночной пленки при увеличении концентрации гидрофобизатора от 0 до 2% уменьшается, на что указывает уменьшение равновесных влагосодержаний образцов (рис.2). При этом, снижение адсорбции, происходящей при $\varphi = 0,6...0,95$ по механизму капиллярной конденсации, при гидрофобизации объясняется ухудшением сродства между водой и поверхностью твердой фазы, что приводит к снижению капиллярного потенциала. Уменьшение льдообразования в устьях капилляров приводит к ослаблению таких деструктивных факторов, как гидростатическое давление незамерзшей воды и кристаллизационное давление льда. В результате морозостойкость возрастает.

Следует отметить, что, как видно из рис.2, гидрофобизация практически не изменяет влагосодержание образцов бетона при $\varphi = 0,3$. Согласно [10], значение U_{φ} при $\varphi = 0,3$ характеризует емкость монослоя молекул воды на поверхности твердой фазы. Его неизменность указывает на то, что гидрофобизация не влияет на формирование микроструктуры ячеистого бетона автоклавного твердения. Добавление гидрофобизатора сказывается только на мезо- и макроструктуре бетона, в результате чего изменяется угол контакта смачивающей жидкости с поверхностями твердой фазы. Этот эффект должен увеличиваться с увеличением концентрации гидрофобизатора.

Существование пристеночных слоев воды с измененной структурой может обуславливать также механизм разрушения, состоящий в появлении дополнительных растягивающих

напряжений при образовании льда в капиллярах. Это может привести к разрыву водородных связей между прильдовой и пристеночной пленками. Гидрофобизация поверхности, вызывающая уменьшение пристеночной пленки и указанных растягивающих напряжений, должна способствовать повышению морозостойкости.

С увеличением концентрации гидрофобизатора в пределах 2...3% морозостойкость ячеистого бетона снижается. Для объяснения этого авторами предложен механизм, основанный на расклинивании микропор и углублений на поверхности крупных пор молекулами гидрофобизатора.

Известен эффект возникновения расклинивающего давления [16, 17], заключающийся в увеличении потенциальной энергии молекул в тонкой пленке между двумя межфазовыми поверхностями. Если толщина пленки меньше или равна двум радиусам действия межмолекулярных сил, то избыточная энергия молекул в ней не полностью компенсируется. Молекулы пленки втягивают из окружающей среды молекулы с меньшей энергией, что приводит к появлению расклинивающего давления. В ячеистом бетоне расклинивание может осуществляться молекулами гидрофобизатора в углублениях на поверхности крупных пор. Молекулы гидрофобизатора взаимодействуют с молекулами воды, приводя к необратимости расклинивающего эффекта. Взаимодействие молекул гидрофобизатора и воды в микропорах может вызывать увеличение их размера.

Таким образом, эффект расклинивания должен обуславливать увеличение эффективного радиуса пор, участвующих в переносе влаги, а также увеличение числа активных центров адсорбции на поверхности твердой фазы ячеистого бетона. Это приводит к возрастанию равновесного влагосодержания, коэффициента диффузии влаги и открытой пористости образцов при концентрации гидрофобизатора 2...3%. Возрастание влагопереносных и водоудерживающих характеристик материала свидетельствует об уменьшении относительного количества замкнутых пор и увеличении толщины пристеночных слоев воды. В результате усиливаются рассмотренные выше факторы, способствующие морозному разрушению бетона, а морозостойкость снижается.

При содержании гидрофобизатора более 3% морозостойкость образцов ячеистого бетона определяется конкурирующими эффектами увеличения адсорбции и уменьшения пористости и коэффициента массопереноса, который превалирует. Снижение характеристик влагопереноса обусловлено, по-видимому, тем, что при таких концентрациях гидрофобный эффект становится настолько значительным, что затрудняется проникновение воды в устья пор.

Уменьшение величины адсорбции при относительной влажности 0,6 и концентрации гидрофобизатора более 5% можно объяснить следующим образом. С уменьшением давления пара при капиллярной конденсации, в соответствии с уравнением Кельвина, заполняются водой лишь поры малого радиуса. А при больших концентрациях гидрофобизатора такие поры могут кольматироваться его молекулами.

Начиная с концентрации гидрофобизатора 3% морозостойкость ячеистого бетона повышается. Однако количество гидрофобизирующей добавки, которое может быть введено в состав бетона, лимитируется снижением его прочности вследствие усиленного вовлечения воздуха в бетонную смесь, а также из-за ухудшения условий гидратации и гидротермального синтеза. При этом в процессе автоклавной обработки происходят рекристаллизация и укрупнение новообразований [14], что вызывает нарушение структуры.

4. Выводы

Исследованы зависимости коэффициента диффузии влаги, равновесного влагосодержания при различных значениях относительной влажности воздуха и пористости образцов ячеистого бетона автоклавного твердения от концентрации гидрофобизирующей добавки. Проведено сопоставление результатов этих измерений с данными по морозостойкости, полученными прямым методом согласно действующим стандартам. Показано, что влагопереносные и водоудерживающие характеристики могут использоваться для назначения оптимальных по

морозостойкости и прочности составов бетона. Рассмотрены механизмы влияния гидрофобизации на морозостойкость ячеистого бетона.

Показано, что при концентрациях добавки 0...2% увеличение морозостойкости обусловлено увеличением количества замкнутых резервных пор малого диаметра, уменьшением растягивающих напряжений в капиллярах и льдообразования в их устьях. При концентрациях добавки 2...3% падение морозостойкости связано с увеличением открытой пористости вследствие расклинивающего действия молекул гидрофобизатора в углублениях на поверхности крупных пор. При концентрациях добавки выше 3% морозостойкость увеличивается из-за значительного гидрофобного эффекта, который препятствует проникновению воды в устья пор. В то же время прочность образцов ячеистого бетона снижается вследствие увеличения вовлечения воздуха в бетонную смесь и ухудшения условий гидратации и гидротермального синтеза. Установлено, что оптимальным по морозостойкости и прочности является состав бетона, содержащий 2% гидрофобизирующей добавки.

Литература

- [1] van Boggelen W and van Boggelen J 2018 Sustainable building solutions with new generation autoclaved aerated concrete panel applications *Ce Papers* **2** 513-25 <https://doi.org/10.1002/cepa.825>
- [2] Paleari M and Miliani A 2018 The sustainability of wall solutions: Life Cycle Assessment (LCA) of different solutions for external closures *Ce Papers* **2** 489-94 <https://doi.org/10.1002/cepa.879>
- [3] Zapotoczna-Sytek G and Balkovic S 2013 *Autoklawizowany beton komórkowy. Technologia – Właściwości – Zastosowanie* (Warszawa: Naukowe PWN)
- [4] Лаповська С Д и Волошина Т М 2004 Эффективный будівельний матеріал для теплих одношарових огорожуючих конструкцій *Строительные материалы и изделия* **5** 11-3
- [5] Лаповская С Д 2012 К вопросу о влиянии эксплуатационной влажности на свойства автоклавного ячеистого бетона *Строительные материалы и изделия* **3** 17-21
- [6] Powers T C and Helmuth R A 1953 Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing *Proc. Highw. Res. Board* **32** 285-97
- [7] Удачкин И Б, Лаповская С Д, Юськович В И и Семидидько А О 1986 Повышение качества ячеистого бетона управлением процесса поризации *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи* (Рига) 190-1
- [8] Баженов Ю М 1987 *Технология бетона* (Москва: Высшая школа)
- [9] Соловьев В И 1990 *Бетоны с гидрофобизирующими добавками* (Алма-Ата: Наука)
- [10] Gregg S J and Sing K S W 1982 *Adsorption, Surface Area and Porosity* (London: Academic Press)
- [11] Казанский В М и Клапченко В И 1981 Метод измерения коэффициента диффузии влаги в дисперсных телах по кинетике капиллярной пропитки *Промышленная теплотехника* **3(№5)** 92-5
- [12] Ramachandran V S, Feldman R F and Beaudoin J J 1981 *Concrete Science: Treatise on Current Research* (London: Heyden)
- [13] Neville A M and Brooks J J 2010 *Concrete Technology* (Harlow: Prentice Hall)
- [14] Лаповская С и Демченко Т 2018 Влияния кремнийорганических гидрофобизирующих добавок на долговечность ячеистого бетона автоклавного твердения *Строительные материалы и изделия* **97(№1-2)** 50-3
- [15] Powers T C 1945 A working hypothesis for further studied on frost resistance of concrete *Proc. Am. Concrete Inst.* **41** 245-72
- [16] Дерягин Б В и Чураев Н В Определение расклинивающего давления, его значение в равновесии и течении тонких пленок *Коллоидный журнал* **38** 402-10
- [17] Adamson A and Gast A 1997 *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley and Sons Inc.)