

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОРОЖНЫХ БЕТОНОВ С АНТИГОЛОЛЕДНЫМИ СМЕСЯМИ

В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, Д.С. Сёмин

Методом термического и термогравиметрического анализов изучено взаимодействие цементного камня с компонентами солевых растворов, используемых в качестве антигололедных реагентов. Определено изменение физико-механических свойств цементного камня в процессе воздействия на него солевых растворов в условиях низких температур. Высказан механизм протекающих процессов.

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве городов России для борьбы с гололедом в настоящее время используется песчано-солевая смесь, которая является самым дешевым материалом из всех известных антигололедных веществ. Готовят смесь на основе пищевой или технической соли (хлорида натрия) в соотношении песок: соль, равном 1:4. За рубежом для этих целей применяют также природные рассолы (подземные или поверхностные – воду морей и океанов, минеральных озер и т.п.). Для большего понижения температуры превращения воды в лёд часто используют смеси хлоридов, наиболее распространённая из них – смесь хлоридов натрия и кальция. Дополнительное снижение температуры замерзания растворов достигается введением в состав антигололедных смесей добавок: ацетата аммония, нитрата магния, карбамида и др. Кроме того, с целью снижения коррозионного действия хлоридов на металлы транспортных средств рекомендуется добавлять в антигололедные смеси двухзамещенные фосфаты щелочных металлов.

Применение антигололедных реагентов приводит к ряду отрицательных последствий: накоплению солей в придорожном грунте, высокой солевой концентрации сточных вод, повышенной коррозии металлов транспортных средств и материалов дорожного покрытия (бетона и асфальтобетона). Совместное действие растворов солей и низких температур на эти материалы изучено недостаточно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью изучения влияния солевых растворов на цементный камень дорожных бетонов нами были изготовлены образцы – балочки из цементно-песчаного раствора состава 1:3 на основе портландцемента марки 400 ПО «Искитимцемент», твердевшие в нормальных условиях в течение 28 суток. Часть образцов затем хранилась в воде, другая часть – подвергалась действию различных

солевых растворов и отрицательных температур по схеме: насыщение в растворах 48 часов, последовательное выдерживание в морозильной камере при температуре минус 20 °С в течение 6 часов и в растворе солей при комнатной температуре в течение 4 часов. Через 10, 15 и 20 циклов обработки образцов измерялась прочность их на сжатие и на изгиб.

Были приготовлены четыре состава солевых растворов:

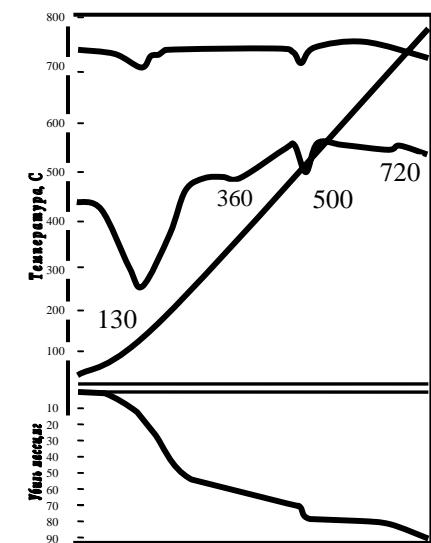
- насыщенный раствор хлорида натрия при температуре 20 °С (раствор № 1);
- раствор хлоридов натрия и кальция, полученный добавлением 5 % хлорида кальция к насыщенному раствору хлорида натрия (раствор № 2);
- раствор хлоридов натрия и кальция с добавками динатрийфосфата и карбамида в количестве 5 % от общего содержания солей в растворе, при соотношении добавок 1:1 (раствор № 3);
- насыщенный раствор хлорида натрия с добавкой 5% карбоната калия (раствор № 4). Добавка карбоната калия вводилась для более полного перевода содержащегося в цементном камне гидроксида кальция в трудно растворимый карбонат кальция.

Следует отметить, что гидроксид кальция в составе цементного камня является наиболее реакционноспособным компонентом, взаимодействующим со всеми химическими реагентами. Динатрийфосфат и карбамид при взаимодействии с гидроксидом кальция также образуют трудно растворимые соединения.

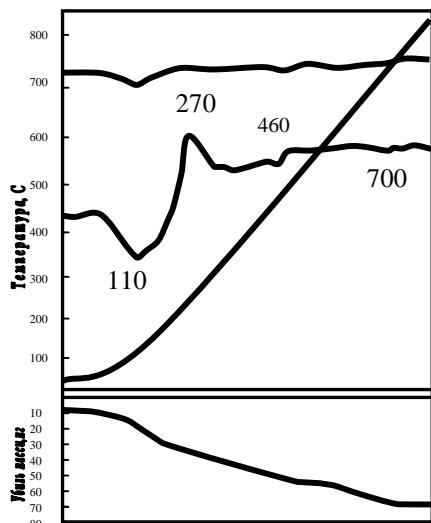
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения прочности образцов после попаременного выдерживания в растворах солей и при отрицательных температурах показали, что в течение 20 циклов испытаний предел прочности при сжатии практически сохраняется на уровне контрольного состава.

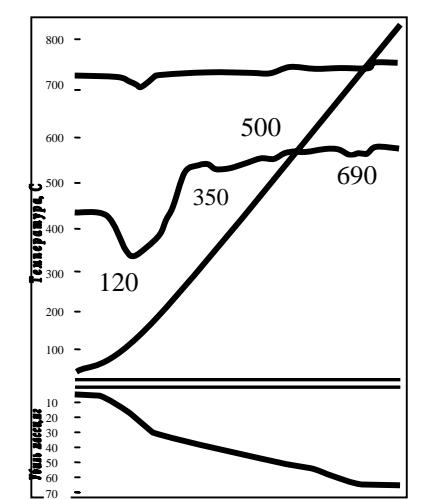
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ДОРОЖНЫХ БЕТОНОВ С АНТИГОЛОЛЁДНЫМИ СМЕСЯМИ



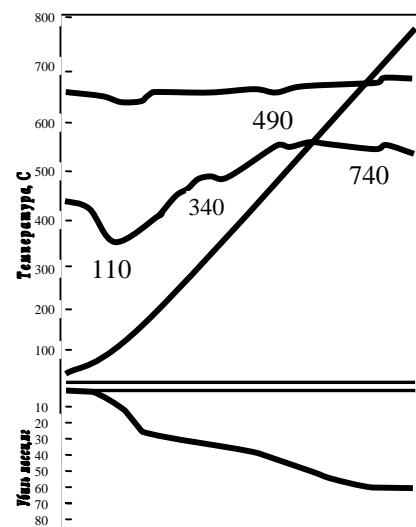
а) цементный камень контрольного состава



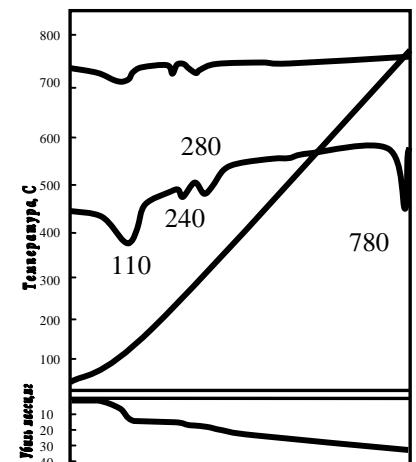
б) после обработки раствором № 3



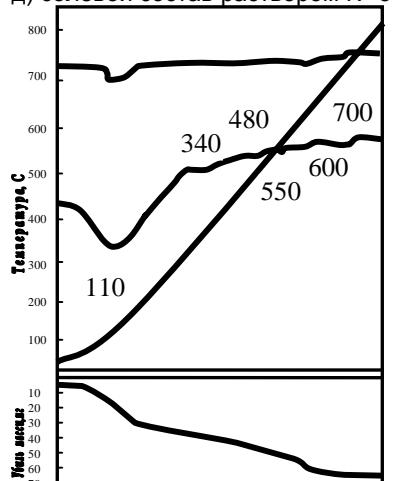
в) после обработки раствором № 1



г) после обработки раствором № 2



д) солевой состав раствором № 3



е) после обработки раствором № 4

Рис.1. Дериватограммы цементного камня

Более заметно меняется предел прочности при изгибе: его значения медленно

снижаются, что свидетельствует об увеличении хрупкости материала. Полученные данные приведены в таблице 1. Наиболее за-

метно прочность при изгибе снижается после испытаний в растворе № 3, в меньшей степени – в растворе № 2.

Таблица 1

Предел прочности исследуемых образцов при изгибе, МПа

| № исследуемого раствора | Число циклов попеременного нахождения образцов в морозильной камере и исследуемых растворах по описанной схеме | | |
|-------------------------|--|------|------|
| | 10 | 15 | 20 |
| 1 | 6,42 | 6,25 | 5,7 |
| 2 | 6,69 | 6,59 | 6,03 |
| 3 | 6,36 | 5,64 | 5,36 |
| 4 | 6,28 | 5,89 | 5,57 |

Возможные изменения состава продуктов гидратации цементного камня под действием солей, содержащихся в исследуемых растворах, изучались при помощи термического и термогравиметрического анализов на дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey. Навеска образца составляла 300-400 мг; скорость нагрева печи – около 10 градусов в минуту; чувствительность ДТА и ДТГ - 1/10. Дериватограммы цементного камня контрольного образца и образцов после 20 циклов испытаний приведены на рисунке 1. Там же изображена дериватограмма сухой массы раствора № 3.

На дериватограмме цементного камня контрольного состава имеется низкотемпературный эндотермический эффект в интервале температур от 90 °C до 220 °C с выраженным максимумом при температуре 130 °C. Этот эффект, по-видимому, представляет собой совокупность двух эндотермических эффектов, характеризующих потерю кристаллогидратной воды гидросиликатами кальция и этtringитом. Потеря массы при дегидратации составляет 9,35 % от первоначальной массы образца. Кроме этого эндотермического эффекта, на кривой нагревания контрольного образца цементного камня имеется ярко выраженный эндотермический эффект при температуре 500 °C, соответствующий разложению гидроксида кальция, с потерей массы - 1,74 %, что соответствует содержанию в цементном камне 7,14 % Ca(OH)₂.

На кривых ДТА образцов цементного камня после испытания во всех солевых растворах эндотермический эффект при температурах 90 °C – 220 °C приобретает более «размытую» форму, при этом значительно снижается потеря массы, которая составляет от 4,0 до 6,8 %. Этот факт свидетельствует о возникновении новообразований с меньшим содержанием кристаллогидратной воды. Наиболее вероятным в условиях эксперимента можно считать разрушение этtringита и

образование AFm-фазы. На всех кривых нагревания исследуемых образцов после обработки их растворами солей практически исчезает эндотермический эффект разложения гидроксида кальция, отсутствие которого в образцах является следствием его взаимодействия с компонентами солевых растворов. Следует отметить, что, несмотря на высокую концентрацию солей в растворах, на кривых ДТА цементного камня после обработки растворами нет эффектов, присущих используемым солям. По-видимому, значительная часть солей из пор цементного камня реагирует с продуктами гидратации цемента с образованием новых соединений типа двойных и тройных солей.

Для цементного камня, обработанного раствором хлоридов с добавкой карбоната калия, на кривой ДТА появляется ярко выраженный экзотермический эффект при температуре 270 °C, возникновение которого можно предположительно объяснить образованием гидроксокарбоната кальция; при разложении последнего вновь выделяется небольшое количество гидроксида кальция, и мы наблюдаем эндотермический эффект при температуре 450 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований можно считать, что цементный камень в составе бетонов, подвергающихся воздействию растворов антигололёдных смесей, претерпевает существенную структурную перекристаллизацию камень контрольного состава стройку, связанную с исчезновением в продуктах гидратации гидроксида кальция и возникновением более сложных комплексных новообразований. Это отражается на прочностных свойствах материала, изменение прочности при изгибе наблюдается уже через 10-20 циклов испытаний. Для изменения пределов прочности при сжатии, видимо, необходимо более длительное воздействие.