

УДК 666.97.058

О. Е. Хотянович

Белорусский государственный технологический университет

**ПРОПИТОЧНЫЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА ЦИНКА
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕТОНА**

В статье приведены результаты исследования по поверхностной обработке бетона пропиточными составами на основе гексафторсиликатов магния и цинка с целью увеличения его долговечности. Оценку эксплуатационных свойств бетона проводили комплексно по величине и изменению во времени показателей водопоглощения, капиллярного водонасыщения, предела прочности при сжатии и изгибе, морозостойкости и атмосферостойкости. Установлено, что пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка обеспечивает снижение водопоглощения на 17–35% и капиллярного водонасыщения на 35–40%, что сопровождается повышением предела прочности при сжатии бетона на 20–22% и морозостойкости не менее чем на марку. Показано, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления. Разработанный пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка по эффективности действия не уступает зарубежным аналогам, в частности «Burke-0-Lith» (США).

Ключевые слова: бетон, пропиточный состав, гексафторсиликат цинка, прочность, морозостойкость, водопоглощение, капиллярное водонасыщение, атмосферостойкость.

О. Е. Khotyanovich

Belarusian State Technological University

**IMPREGNATING COMPOSITION ON THE BASIS OF ZINC FLUOROSILICATE
TO IMPROVE THE PERFORMANCE PROPERTIES OF CONCRETE**

The article deals the results of a study of surface treatment of concrete with impregnating compounds based on magnesium and zinc fluorosilicates in order to increase its durability. The evaluation of the operational properties of concrete was carried out in a complex manner with respect to the magnitude and variation in time of water absorption, capillary water saturation, compressive strength and flexural strength, frost resistance and weather resistance. It has been established that the impregnating composition on the basis of zinc fluorosilicate provides a reduction in water absorption 17–35% and capillary water saturation 35–40%, which is accompanied by an increase in the compressive strength of concrete on 20–22% and frost resistance no less than class. It is shown that surface treatment of concrete impregnating composition on the basis of zinc fluorosilicate is expedient both during operation and immediately after its making. The developed impregnating composition based on zinc fluorosilicate is not inferior in performance to foreign analogues, in particular, “Burke-0-Lith” (USA).

Key words: concrete, impregnating composition, zinc fluorosilicate, strength, frost resistance, water absorption, capillary water saturation, weather resistance.

Введение. Бетонные и железобетонные конструкции, подвергающиеся многолетним воздействиям атмосферных и подземных вод, циклического замораживания – оттаивания, в том числе в растворах солей, существенно снижают свои технические характеристики в большинстве случаев уже через 5–10 лет эксплуатации. В дальнейшем, если не проводятся ремонтно-восстановительные мероприятия, в поверхностном слое бетона конструкций развиваются необратимые деструктивные процессы, приводящие к интенсивному увеличению глубины коррозии. Неуправляемая деструкция конструкций, подверженных неблагоприятным воздействиям, приводит к снижению долговечности и преждевременному выходу из строя бетонных и железобетонных сооружений в це-

лом. В этой связи актуальной задачей является обеспечение проектной долговечности железобетонных сооружений.

Способы защиты от коррозии включают целый спектр мероприятий, выполняемых как на стадии проектирования сооружений, так и в процессе их эксплуатации.

В настоящее время разработан ряд мероприятий, обеспечивающих снижение агрессивного воздействия различных факторов на бетон, основными из которых являются: применение специальных цементов с относительно малым содержанием алита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита; введение в состав цемента при помоле клинкера кислых минеральных добавок вулканического или осадочного происхождения,

содержащих активный кремнезем; повышение тонкости помола цемента; качественное уплотнение бетонной смеси и др. Перечисленные мероприятия относятся к мерам первичной защиты бетона. Однако они не всегда приводят к желаемому результату. Поэтому возникает необходимость применения мер вторичной защиты, которые предполагают поверхностную обработку (пропитку) сформировавшегося бетона различными составами, изменяющими физико-химические и физико-механические свойства цементного камня [1].

В настоящее время для вторичной защиты бетона предлагается целый ряд реагентов, начиная с растительных масел и заканчивая растворами и эмульсиями на основе неорганических и органических соединений [2, 3]. Однако широкого распространения они не получили по одной из приведенных причин: дефицитность, высокая стоимость, токсичность.

Одним из эффективных способов обработки бетона является флюатирование – введение в состав бетонной смеси гексафторсиликатов магния, кальция, цинка и других металлов (объемное флюатирование) либо обработка бетонной поверхности водными растворами указанных солей (поверхностное флюатирование). Однако и это направление не нашло практического применения из-за отсутствия в странах СНГ, в том числе и в Беларуси, производства флюатов. В нашей стране потребность в высокоэффективных химических добавках, обеспечивающих повышение долговечности бетона, удовлетворяется в основном за счет импорта.

Ранее в Белорусском государственном технологическом университете синтезирован гексафторсиликат магния и разработан пропиточный состав на его основе «Сифтом», опытные партии которого производились в ОАО «Гомельский химический завод» [4]. Особенностью данной технологии является использование импортного каустического магнетита марки ПМК-75, полученного в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат «Магнетит» (Россия). Стоимость каустического магнетита марки ПМК-75 в настоящее время составляет примерно 330 долл. США за 1 т без учета транспортных расходов, что существенно удорожает конечный продукт.

Из литературных и патентных источников известно, что наряду с гексафторсиликатом магния для поверхностной обработки бетона успешно применяется гексафторсиликат цинка.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены исследования по синтезу гексафторсиликата

цинка из отечественного техногенного сырья, оптимизированы технологические параметры и разработан технологический процесс его получения. Себестоимость гексафторсиликата цинка, полученного из техногенного сырья, по сравнению с гексафторсиликатом магния отечественного производства, снижена в 1,8 раза [5].

Успешная реализация первого этапа работы (разработана технология получения гексафторсиликата цинка) позволила решить другую задачу – разработать пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка для повышения эксплуатационных свойств бетона.

Целью настоящей работы является исследование основных физико-механических свойств бетона, модифицированного новым пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка.

Результаты исследований. На первом этапе работы была проведена серия экспериментов по оптимизации режима поверхностной обработки бетона водным раствором гексафторсиликата цинка, то есть определены кратность пропитки и концентрация раствора $ZnSiF_6$ для каждого слоя. Установлено, что оптимальным режимом обработки бетона является его пропитка в два приема с концентрацией гексафторсиликата цинка 5 мас. % и 15 мас. %. Интервал между обработкой растворами гексафторсиликата цинка каждой из концентраций составляет 24 ч [6].

В настоящее время для антикоррозионной защиты наиболее ответственных бетонных и железобетонных конструкций используется пропиточный состав «Bugke-0-Lith» производства американской фирмы Bugke, который является монопольным продуктом этого класса на строительном рынке СНГ. Установлено, что действующим веществом в пропиточном составе «Bugke-0-Lith» является гексафторсиликат магния и (или) цинка. Для оценки эффективности защитных свойств цинкового флюата были проведены комплексные сравнительные испытания образцов бетона, обработанных раствором «Bugke-0-Lith».

Оценку эксплуатационных свойств бетона, обработанного пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка, проводили комплексно по величине и изменению во времени показателей капиллярного водонасыщения, водопоглощения, предела прочности при сжатии и изгибе, морозостойкости и атмосферостойкости. Коэффициенты морозо- и атмосферостойкости (K_F и K_{WC}), водостойкости (K_W) определяли по формулам:

$$K_F = R_F / R_W;$$

$$K_{WC} = R_{WC} / R_W;$$

$$K_W = R_W / R_C,$$

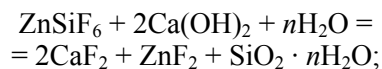
где R_C, R_W, R_F, R_{WC} – предел прочности при сжатии бетонных образцов сухих, водонасыщенных, после замораживания – оттаивания и водонасыщения – высушивания соответственно, МПа.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-балочки размером 40×40×160 мм и образцы-кубы с размером ребра 70 мм из бетонной смеси состава, кг/м³: цемент – 350, гранитный щебень фракции 5–20 мм – 1220, кварцевый песок с модулем крупности 2,4 – 750, вода – 155. В бетонную смесь вводили суперпластификатор С-3 в количестве 0,7% от массы цемента. Образцы до достижения ими возраста 28 сут хранили в ванне с гидравлическим затвором при нормальных условиях. Непосредственно перед обработкой пропиточными составами производили подготовку образцов, включающую обезжиривание, очистку щеткой и обеспыливание поверхностей граней путем промывания под струей воды, а также высушивание в сушильном шкафу при температуре (70 ± 5)°С в течение одних суток. Эксплуатационные свойства бетона определяли по стандартным методикам: прочностные показатели бетона согласно ГОСТ 10180–90, капиллярное водонасыщение – ГОСТ 23558–94, водопоглощение при погружении в воду – ГОСТ 12730.3–78, морозостойкость – по ГОСТ 10060–87.

В табл. 1 приведены результаты определения водопоглощения образцов бетона, пропитанных цинковым флюатом, при погружении в воду.

Из таблицы видно, что через 0,5–4 ч после пропитки бетона раствором цинкового флюата в сравнении с контрольными образцами достигается снижение водопоглощения на 38,9% и 17,2% соответственно. У образцов, обработанных пропиточным составом «Burke-0-Lith», водопоглощение находится на уровне цинкового флюата. Полученные данные объясняются прежде всего тем, что вследствие возникающих диффузионных процессов гексафторсиликат цинка перемещается с поверхности бетонного образца вглубь капилляров, пустот и микротрещин в бетонном массиве, где в результате

взаимодействия с гидроксидом и карбонатом кальция образуются нерастворимые соединения по реакциям [7]:



Внутрикапиллярное кристаллообразование уплотняет структуру бетона, то есть обеспечивается кольматация порового пространства, что препятствует фильтрации воды и растворов.

Для изучения природы новообразований было проведено рентгенографическое исследование поверхностных слоев цементного камня, обработанного цинковым флюатом, и контрольного (непропитанного) образца. На рентгенограмме последнего присутствуют пики ($d = 4,90; 3,11; 2,63; 1,93; 1,80; 1,69 \text{ \AA}$), соответствующие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как у пропитанного цинковым флюатом они не наблюдаются, однако появляются рефлексы, характерные для CaF_2 ($d = 3,15; 1,93; 1,65; 1,37; 1,12 \text{ \AA}$). Таким образом, установлено, что в результате обработки цементного камня цинковым флюатом малорастворимый в воде гидроксид кальция взаимодействует с гексафторсиликатом цинка с образованием водонерастворимого фторида кальция.

При увлажнении бетона за счет капиллярного водонасыщения (табл. 1) цинковый флюат также не уступает пропиточному составу «Burke-0-Lith».

Из приведенных результатов видно, что при однократном капиллярном водонасыщении образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, наблюдается снижение показателей по сравнению с контрольными. Так, в течение 1–5 сут испытаний капиллярное водонасыщение снижается от 54,5% до 34,8% у образцов, обработанных цинковым флюатом, и от 63,6% до 39,1% у образцов, пропитанных составом «Burke-0-Lith».

Последующее выдерживание капиллярно насыщенных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на воздухе в течение 10 сут и повторное их водонасыщение (табл. 2) показало значительное увеличение защитного эффекта.

Таблица 1

Водопоглощение и капиллярное водонасыщение образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Пропиточный состав	Водопоглощение, %							Капиллярное водонасыщение, %			
	Выдержка образцов после флюатирования										
	0,5 ч	1,0 ч	4,0 ч	1 сут	2 сут	3 сут	5 сут	1 сут	2 сут	3 сут	5 сут
Контрольные образцы (без пропитки)	1,8	2,1	2,9	3,0	3,1	3,1	3,3	1,1	1,5	1,8	2,3
Цинковый флюат	1,1	1,4	2,4	2,8	2,9	2,9	3,0	0,5	0,6	0,9	1,5
Burke-0-Lith	1,2	1,4	2,3	2,8	2,8	2,9	3,1	0,4	0,7	0,9	1,4

Таблица 2

Капиллярное водонасыщение образцов бетона (повторно), пропитанных антикоррозионными составами, после 5 сут водонасыщения и последующего выдерживания на воздухе в течение 10 сут

Пропиточный состав	Капиллярное водонасыщение, %			
	Выдержка образцов после флюатирования, сут			
	1	2	3	5
Контрольные образцы (без пропитки)	0,9	1,2	1,4	1,5
Цинковый флюат	0,6	0,8	1,0	1,2
Burke-0-Lith	0,5	0,6	0,7	0,9

Из табл. 2 видно, что в сравнении с контрольными (без пропитки) у образцов, обработанных антикоррозионными составами, наблюдается стабильное снижение водонасыщения в течение 1–5 сут испытаний, которое составило 20,0–33,0% для пропиточного состава на основе гексафторсиликата цинка и 40,0–45,0% для «Burke-0-Lith». Это может быть связано с медленно протекающими во времени процессами уплотнения структуры бетона за счет реакции основных компонентов, входящих в состав цинкового флюата и пропиточного раствора «Burke-0-Lith», с продуктами гидратации портландцемента. Как и следовало ожидать, уплотнение структуры бетона сопровождается повышением морозостойкости и предела прочности при сжатии (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что у образцов бетона, обработанных пропиточными составами, наблюдается повышение морозостойкости, устойчивости к циклам водонасыщения – высушивания в сравнении с контрольными образцами, которые к моменту завершения испытаний имеют тенденцию к разрушению, характеризующемуся начальным шелушением и потерей прочно-

сти. Следует отметить, что начальное шелушение контрольных образцов наблюдается после 300 циклов замораживания – оттаивания, в то время как у обработанных пропиточными составами – после 400. Прирост прочности образцов обусловлен, с одной стороны, уплотнением структуры бетона продуктами реакции гексафторсиликата цинка и гидроксида кальция, образующимися в результате гидратации трехкальциевого силиката портландцемента, которые представляют собой водонерастворимый фторид кальция и кремнегель, с другой стороны – кристаллизацией новообразований в порах бетона. В результате выполненных исследований установлено, что даже после 500 циклов замораживания – оттаивания у образцов бетона, обработанных растворами гексафторсиликата цинка, преобладают процессы структурообразования (коэффициент морозостойкости $K_F > 1$, практическое отсутствие потери массы бетона в процессе испытаний), в то время как у контрольных бетонных образцов преобладает деструкция. Таким образом, обработка пропиточными составами оказывает существенное влияние на морозостойкость бетона.

Таблица 3

Прочность, водо- и морозостойкость образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Пропиточный состав	Предел прочности при сжатии образцов, МПа					Коэффициенты					
	сухих (R_C)	водонасыщенных (R_W)	после замораживания – оттаивания			после 10 циклов водонасыщения – высушивания (R_{WC})	K_W	K_{F300}	K_{F400}	K_{F500}	K_{WC}
			F_{300} (R_{F300})	F_{400} (R_{F400})	F_{500} (R_{F500})						
Контрольные образцы (без пропитки)	36,3	31,6	31,5	26,8	23,1	32,2	0,87	1,00	0,88	0,73	1,02
Цинковый флюат	41,1	37,2	46,4	44,6	41,3	41,1	0,91	1,25	1,20	1,11	1,10
Burke-0-Lith	41,7	37,8	47,8	45,2	42,0	42,8	0,91	1,26	1,20	1,11	1,13

Таблица 4

Свойства образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, после 50 циклов атмосферостойкости

Антикоррозионный состав	Водопоглощение, %					Прочность, МПа	
	Выдержка образцов после флюатирования, ч						
	0,5	1,0	4,0	24,0	48,0	на изгиб	на сжатие
Контрольные образцы (без пропитки)	0,5	0,7	1,5	2,7	2,8	5,8	34,8
Цинковый флюат	0,3	0,6	1,3	2,5	2,4	5,8	41,6
Burke-0-Lith	0,4	0,7	1,2	2,3	2,4	5,7	42,4

С целью определения эффективности защиты пропиточными составами бетона, бывшего в эксплуатации, были дополнительно проведены испытания образцов на атмосферостойкость (циклы высушивания – водонасыщения – замораживания – оттаивания), то есть свежеприготовленные образцы были искусственно «состарены», после чего испытаны на водопоглощение, прочность на сжатие и изгиб (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что водопоглощение контрольных непропитанных образцов выше, чем обработанных. Кроме того, наблюдается увеличение предела прочности при сжатии бетонных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на 20–22%. Таким образом, установлено, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсилката цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления.

Заключение. Совокупность изученных свойств позволяет полагать, что предлагаемый пропиточный состав на основе гексафторсилката цинка для вторичной защиты бетона является достаточно эффективным и целесообразным для использования на практике. Установлено, что цинковый флюат обеспечивает снижение водопоглощения на 17–35% и капиллярного водонасыщения на 35–40%, что сопровождается повышением предела прочности при сжатии бетона на 20–22% и морозостойкости не менее чем на марку. В результате выполненных исследований показано, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсилката цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления. Разработанный пропиточный состав на основе гексафторсилката цинка по эффективности действия не уступает зарубежным аналогам, в частности «Burke-0-Lith» (США).

Литература

1. Шейнин А. М., Эккель С. В. Об эффективности вторичной защиты дорожного бетона // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. № 1. С. 19–23.
2. Степанова В. Ф., Соколова С. Е., Полушкин А. Л. Новые эффективные материалы для вторичной защиты железобетонных конструкций // Бетон и железобетон – пути развития: науч. тр. 2-й Всерос. конф. по бетону и железобетону, Москва, 5–9 сентября 2005 г. М., 2005. С. 509–511.
3. Минин А. В. Защитные составы для борьбы с коррозией бетона в агрессивных средах // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 ноября 2000 г., Минск, 2000. С. 233–235.
4. Трахимчик О. Е. Повышение эксплуатационных свойств бетона обработкой растворами на основе гексафторсилката магния: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11; 05.17.01. Минск, 2006. 261 л.
5. Хотянович О. Е., Белов И. А. Исследование возможности использования металлургической пыли для получения кремнефторида цинка // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2. С. 139–145.
6. Хотянович О. Е. Флюат на основе гексафторсилката цинка для повышения долговечности бетона // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 октября 2013 г. Минск, 2014. С. 230–235.
7. Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

References

1. Sheynin A. M., Ekkel' S. V. On the effectiveness of secondary protection of road concrete. *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli* [Science and technology in the road industry], 2004, no. 1, pp. 19–23 (In Russian).
2. Stepanova V. F., Sokolova S. Ye., Polushkin A. L. [New effective materials for secondary protection of reinforced concrete structures]. *Nauchnyye trudy 2-y Vserossiyskoy konferentsii (Beton i zhelezobeton – puti razvitiya)* [Scientific works 2d Russian Conference (Concrete and reinforced concrete are the ways of development)]. Moscow, 2005, pp. 509–511 (In Russian).
3. Minin A. V. [Protective compounds for combating the corrosion of concrete in corrosive environments]. *Materialy докладov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Resurso- i energosberegayushchiye tekhnologii v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov)* [Proceedings of the International Scientific and Technical Conference (Resource- and energysaving technologies in the chemical industry and the production of building materials)]. Minsk, 2000, pp. 233–235 (In Russian).
4. Trakhimchik O. Ye. *Povysheniye ekspluatatsionnykh svoystv betona obrabotkoy rastvorami na osnove geksaforsilikata magniya. Dis. kand. tekhn. nauk* [Increase of operational properties of concrete by treatment with solutions based on magnesium fluorosilicate. Kand. Diss.]. Minsk, 2006. 261 p.

5. Khotyanovich O. E., Belov I. A. Investigation of the metallurgical dust utilization for the zinc fluorosilicate production. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU]. Ser. 2, Chemistry technologies, Biotechnology, Geocology, 2017, no. 2, pp. 139–145 (In Russian).

6. Khotyanovich O. E. [Fluats based on fluosilikates of zinc to enhance the durability of concrete]. *Materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Energo- i materialosberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii)* [X International Scientific and Technical Conference (Energy- and material-saving environmentally friendly technologies)]. Minsk, 2014, pp. 230–235 (In Russian).

7. Ramachandran V. S., Fel'dman R. F., Kollepari M., Mal'khotra V. M., Dolch V. L., Mekhta P. K., Okhama I., Ratinov V. B., Rozenberg T. I., Mailvaganam N. P. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988. 575 p.

Информация об авторе

Хотянович Оксана Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: oekhotyanovich@tut.by

Information about the author

Khotyanovich Oksana Evgen'evna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oekhotyanovich@tut.by

Поступила 10.04.2018