

РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА МАГНИЯ ДЛЯ БЕТОНА

This article deals with the developing of impregnation solution on basis of hexafluorosilicate of magnesium for treatment of concrete and ferroconcrete products to improve their durability. Estimation of the protective properties of solutions was conducted fully by volume and time variation of the following characteristics: capillary water saturation, water impermeability, water saturation strength, strength during water saturation-drying and freeze-thawing tests. The developed solution are highly competitive with their american analogue «Burke-O-Lith».

Введение. В ряду важнейших проблем строительной отрасли особое место занимает задача повышения эксплуатационной надежности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций. В условиях эксплуатации на цементный камень действуют: природные воды под давлением или просто омывающие сооружения, промышленные и бытовые стоки, периодически и многократно повторяющиеся теплосмены (сезонные и дневные колебания температур), процессы увлажнения и высыхания (колебания атмосферной влажности, специфические условия службы). Кроме того, влияют механические воздействия – удары волн, выветривание, истирание, а также биологические – вредные воздействия бактерий. Следует отметить, что в реальных условиях эксплуатации имеет место воздействие не одного какого-либо фактора, а их различное сочетание: например, дорожные покрытия подвергаются одновременно воздействию воды, солей-антиобледенителей, мороза; на аэродромные покрытия дополнительно воздействуют высокотемпературные газодинамические потоки от двигателей самолетов; морские гидротехнические сооружения работают в условиях воздействия высококонцентрированных растворов сульфатов и хлоридов, попеременного увлажнения и высушивания. В этой связи проблема повышения долговечности бетона крайне сложна.

В настоящее время разработаны мероприятия, обеспечивающие снижение агрессивного воздействия 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; хорошее уплотнение бетонной массы и др.

Вышеперечисленные 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)

сформированного бетона различными составами, изменяющими физико-химические и физико-механические свойства цементного камня и бетона. В настоящее время для указанной цели предлагается ряд реагентов, начиная с растительных масел и заканчивая растворами и эмульсиями на основе неорганических и органических соединений. Однако данные пропиточные композиции широкого распространения не получили по одной из причин: дефицитность, высокая стоимость, токсичность.

Одним из эффективных способов поверхностной обработки бетона является флюатирование – пропитка изделий растворами гексафторсиликатов магния, кальция, цинка и других металлов (флюаты). Водный раствор флюата, нанесенный на поверхность бетона, проникает по порам внутрь камня и взаимодействует с гидроксидом и карбонатом кальция. В результате протекающих реакций в порах образуются нерастворимые соединения CaF_2 , MgF_2 и SiO_2 , которые заполняют их и предотвращают проникновение агрессивных сред внутрь бетона. Однако и это направление практического применения не нашло из-за отсутствия в странах СНГ, в том числе и в Республике Беларусь, производства флюатов.

Результаты исследований. На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены лабораторные исследования по синтезу гексафторсиликата магния, оптимизированы технологические параметры и разработан технологический процесс его получения. Успешное решение первого этапа работы (разработана технология получения гексафторсиликата магния) позволило решить другую задачу – разработать пропиточный состав на основе гексафторсиликата магния для повышения эксплуатационных свойств бетона.

При разработке пропиточного состава на основе MgSiF_6 проводили оценку защитных свойств комплексно по величине и изменению во времени показателей капиллярного водонасыщения, водопоглощения, прочности на сжатие и изгиб, морозостойкости и атмосферостойкости.

Водопоглощение и капиллярное водонасыщение образцов бетона, пропитанных раствором гексафторсиликата магния

№ режима обработки образцов	Кратность пропитки и концентрация раствора, %	Водопоглощение, %, через суток				Капиллярное водонасыщение %, через суток			
		1	2	3	4	1	2	3	4
1	Контрольные образцы (без пропитки)	3,1	3,2	3,2	3,2	1,2	1,6	1,9	2,1
2	1 - 5; 2 - 7; 3 - 10	3,2	3,2	3,3	3,3	1,0	1,4	1,7	1,8
3	1 - 5; 2 - 10; 3 - 15	3,2	3,2	3,2	3,2	0,7	1,1	1,4	1,6
4	1 - 5; 2 - 10; 3 - 25	3,4	3,6	3,6	3,6	1,1	1,4	1,6	1,6
5	1 - 5; 2 - 10	3,1	3,2	3,2	3,2	1,0	1,3	1,4	1,6
6	1 - 5; 2 - 15	2,9	3,0	3,0	3,0	0,5	0,8	1,0	1,3
7	1 - 10; 2 - 25	3,2	3,2	3,2	3,1	1,1	1,5	1,6	1,7

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-кубы с размером ребра 70 мм из бетонной смеси состава, кг/м³: цемент - 350; щебень фракции 5-20 мм - 1220; песок с модулем крупности 2,4 - 750; вода - 155. В бетонную смесь вводили пластификатор С-3 в количестве 0,7 % от массы цемента. Образцы подвергали тепловлажностной обработке и до достижения ими возраста 28 сут хранили в ванне с гидравлическим затвором в нормальных условиях. Непосредственно перед обработкой пропиточными составами производили подготовку образцов, включающую обезжиривание, очистку проволоочной щеткой и обеспыливание поверхностей граней путем промывки под струей воды, а также высушивание в сушильном шкафу при температуре 70 ± 5 °С в течение одних суток.

На первом этапе работы была проведена серия экспериментов по оптимизации режима поверхностной обработки бетона водным раствором гексафторсиликата магния, т. е. определена кратность пропитки и концентрация раствора MgSiF₆ для каждого слоя.

Концентрация гексафторсиликата магния в растворе варьировалась в диапазоне от 5 до 25 мас. %. Более концентрированные растворы не применялись, поскольку при содержании MgSiF₆ выше 25 мас. % образуется пересыщенный раствор. Нижний концентрационный предел обусловлен тем, что, как показали предварительные испытания, эффект защиты такими

растворами не значителен. При двух- и трехкратной пропитке бетонных образцов обработка проводилась, начиная с раствора меньшей вязкости, что способствовало более глубокому проникновению пропиточного состава.

Результаты определения водопоглощения и капиллярного водонасыщения образцов бетона, пропитанных раствором гексафторсиликата магния различной концентрации и кратности обработки, приведены в табл. 1.

Из представленных результатов видно, при увлажнении бетона посредством капиллярного подсоса в процессе наблюдений отмечено снижение водонасыщения образцов, обработанных по всем режимам. При этом максимальный эффект в снижении капиллярного водонасыщения, равный 24-58 %, в течение четырех суток характерен для образцов бетона, обработанных по режимам № 3, 5 и 6. Однако водопоглощение образцов бетона, пропитанных по всем режимам, снизилось незначительно, а для отдельных образцов значения этого показателя даже превысили контрольные.

Результаты испытаний на морозостойкость (табл. 2), показали, что после 300 циклов попеременного замораживания-оттаивания прочность образцов бетона, обработанных раствором гексафторсиликата магния, возросла на 5,0-30,0 %, в то время как прочность контрольных образцов снизилась на 8,3 %. При этом максимальный прирост прочности характерен для образцов, обработанных по режимам № 2, 5 и 6.

Таблица 2

Прочность на сжатие образцов бетона, пропитанных раствором гексафторсиликата магния

№ режима обработки образцов	Кратность пропитки и концентрация раствора, %	Прочность на сжатие, МПа		Потеря (прирост) прочности, %
		до замораживания	после 300 циклов замораживания-оттаивания	
1	Контрольные образцы (без пропитки)	37,4	34,3	-8,3
2	1 - 5; 2 - 7; 3 - 10	40,4	48,9	+21,0
3	1 - 5; 2 - 10; 3 - 15	39,8	47,6	+19,6
4	1 - 5; 2 - 10; 3 - 25	44,2	46,6	+5,4
5	1 - 5; 2 - 10	41,6	52,5	+26,2
6	1 - 5; 2 - 15	44,9	58,4	+30,1
7	1 - 10; 2 - 25	42,1	48,7	+15,7

Таблица 3

Водопоглощение образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Антикоррозионный состав	Водопоглощение, %, через						
	0,5 ч	1,0 ч	4,0 ч	1 сут	2 сут	3 сут	6 сут
Контрольные образцы (без пропитки)	1,9	2,2	3,0	3,1	3,2	3,2	3,4
Сифтом	1,2	1,5	2,5	2,9	3,0	3,0	3,1
Burke-O-Lith	1,3	1,5	2,4	2,9	2,9	3,0	3,2

Таким образом, оптимальным режимом обработки бетона является его пропитка в два приема с концентрацией гексафторсиликата магния 5 и 15 мас. %. Разработанный пропиточный состав получил техническое название «Сифтом».

В настоящее время для антикоррозионной защиты наиболее ответственных бетонных и железобетонных конструкций используется пропиточный состав Burke-O-Lith производства американской фирмы Burke, который является монопольным продуктом этого класса на строительном рынке СНГ. Действующим веществом в нем является гексафторсиликат магния. Для оценки эффективности защитных свойств пропиточного состава «Сифтом» проведены комплексные сравнительные испытания образцов бетона, обработанных раствором Burke-O-Lith.

Показатели водопоглощения образцов при погружении в воду приведены в табл. 3.

Видно, что через 0,5–4 ч после пропитки бетона раствором «Сифтом» в сравнении с контрольными образцами достигается снижение водопоглощения на 36,8 и 16,7 % соответственно. У образцов, обработанных Burke-O-Lith, водопоглощение находится на уровне пропиточного состава «Сифтом». Полученные результаты объясняются прежде всего тем, что в результате возникающих диффузионных процессов гексафторсиликат магния перемещается с поверхности бетонного образца в глубь капилляров, пустот и микротрещин в бетонном массиве, где в результате взаимодействия с гидроксидом и карбонатом кальция образуются нерастворимые соединения. Внутрикапилляр-

ное кристаллообразование уплотняет структуру бетона, т. е. обеспечивается коагуляция порового пространства, что препятствует фильтрации воды и растворов. Для изучения природы новообразований было проведено рентгенографическое исследование цементного камня, обработанного пропиточным составом «Сифтом» и контрольного (не пропитанного) образца. На рентгенограмме последнего присутствуют пики ($d = 4,90; 2,63; 1,93; 1,80 \text{ \AA}$), соответствующие Ca(OH)_2 , в то время как у пропитанного раствором «Сифтом» они не наблюдаются, однако появляются рефлексы, характерные для MgF_2 ($d = 3,27; 1,71; 1,38 \text{ \AA}$) и CaF_2 ($d = 3,15; 1,93; 1,65 \text{ \AA}$). Таким образом, установлено, что в результате обработки цементного камня пропиточным составом «Сифтом» водорастворимый гидроксид кальция взаимодействует с гексафторсиликатом магния с образованием водонерастворимых фторидов магния и кальция.

При увлажнении бетона за счет капиллярного подсоса (табл. 4) раствор «Сифтом» также не уступает пропиточному составу Burke-O-Lith.

При однократном капиллярном водонасыщении образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, снижение водонасыщения у образцов, обработанных раствором «Сифтом» составляет от 58,3 до 37,5 % в течение 1–6 сут испытаний. Последующее выдерживание капиллярно насыщенных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на воздухе в течение 14 сут и повторное их водонасыщение (табл. 5) показало значительное увеличение защитного эффекта.

Таблица 4

Капиллярное водонасыщение образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Антикоррозионный состав	Капиллярное водонасыщение, %, через суток			
	1	2	3	6
Контрольные образцы (без пропитки)	1,2	1,6	1,9	2,4
Сифтом	0,5	0,8	1,0	1,5
Burke-O-Lith	0,6	0,7	1,0	1,6

Таблица 5

Капиллярное водонасыщение образцов бетона (повторно), пропитанных антикоррозионными составами, после 6 сут водонасыщения и последующего выдерживания на воздухе в течение 14 сут

Антикоррозионный состав	Капиллярное водонасыщение, %, через суток			
	1	2	3	6
Контрольные образцы (без пропитки)	1,0	1,3	1,5	1,6
Сифтом	0,5	0,7	0,8	1,0
Burke-O-Lith	0,7	0,9	1,1	1,3

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

Антикоррозионный состав	Прочность образцов, МПа				K_p	K_F	$K_{w.c}$
	сухих	водонасыщенных	после замораживания-оттаивания, F300	после 10 циклов водонасыщения-высушивания (w.c)			
Контрольные образцы (без пропитки)	37,4	32,8	32,7 (26,3*)	33,3	0,88	1,00 (0,80*)	1,02
Сифтом	42,2	38,3	53,3 (47,6*)	42,2	0,91	1,39 (1,24*)	1,10
Burke-O-Lith	42,8	38,9	53,0 (48,0*)	43,9	0,91	1,36 (1,23*)	1,13

* Морозостойкость F400.

Из табл. 5 видно, что, в сравнении с контрольными (без пропитки), у образцов, обработанных антикоррозионными составами, наблюдается стабильное снижение водонасыщения в течение 1–6 сут испытаний, которое составило 55,6–60,0 % для «Сифтом» и 50,0–52,0 % для Burke-O-Lith. Предположительно, это может быть связано с медленно протекающими во времени процессами уплотнения структуры бетона за счет реакции основных компонентов, входящих в состав пропиточных растворов «Сифтом» и Burke-O-Lith с продуктами гидратации цемента. Как и следовало ожидать, уплотнение структуры бетона сопровождается повышением морозостойкости и прочности на сжатие (табл. 6 и 7).

Из табл. 6 и 7 видно, что у образцов бетона, обработанных антикоррозионными составами, наблюдается повышение морозостойкости, устойчивости к циклам водонасыщения-высушивания в сравнении с контрольными образцами, которые к моменту завершения испытаний имеют тенденцию к разрушению, характеризую-

щимся начальным шелушением и потерей прочности. Коэффициенты морозостойкости (K_F) после 300, 400 и 500 циклов замораживания-оттаивания и водостойкости ($K_{w.c}$) образцов, обработанных растворами «Сифтом» и Burke-O-Lith, выше, чем контрольных, и близки между собой. Наблюдаемый прирост прочности образцов обусловлен, с одной стороны, уплотнением структуры бетона продуктами реакции гексафторсиликата магния и гидроксида кальция, образующимся в результате гидролиза и гидратации цемента, которые представляют собой водонерастворимые фториды кальция и магния и кремнегель, с другой – кристаллизацией солей в порах бетона. Таким образом, обработка пропиточными составами оказывает существенное влияние на морозостойкость бетона.

С целью определения эффективности защиты пропиточными составами бетона, бывшего в эксплуатации, свежеприготовленные образцы были искусственно «состарены», после чего испытаны на водопоглощение, прочность на сжатие и изгиб (табл. 8).

Таблица 7

Прочность на сжатие образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, после 500 циклов замораживания-оттаивания

Антикоррозионный состав	Прочность на сжатие, МПа		K_F	Примечание
	до замораживания	после замораживания		
Контрольные образцы (без пропитки)	32,8	24,1	0,73	Начальное шелушение образцов наблюдается после 300 циклов
Сифтом	38,3	45,7	1,19	Начальное шелушение образцов наблюдается после 400 циклов
Burke-O-Lith	38,9	46,2	1,19	То же

Таблица 8

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

Антикоррозионный состав	Водопоглощение, %, через часов					Прочность, МПа	
	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
Сифтом	0,3	0,6	1,3	2,5	2,4	5,8	41,6
Burke-O-Lith	0,4	0,7	1,2	2,3	2,4	5,7	42,4

Влияние разжижителей на вязкость растворов гексафторсилката магния

Содержание разжижителя, %	Вязкость пропиточного состава, мПа · с					
	уайт-спирит		алкилбензолсульфонат натрия		щелочной сток	
	Концентрация раствора гексафторсилката магния, мас. %					
	5	15	5	15	5	15
0	1,96	2,34	1,96	2,34	1,96	2,34
0,5	1,62	1,97	1,98	2,33	2,04	2,34
1,0	1,58	1,93	1,98	2,32	2,06	2,33
1,5	1,52	1,90	1,96	2,36	2,10	2,36
2,0	1,86	1,88	1,97	2,34	2,14	2,39
2,5	1,88	1,91	1,96	2,35	2,14	2,38
3,0	1,88	1,91	1,96	2,35	2,16	2,41
3,5	1,91	1,94	1,95	2,34	2,15	2,44
4,0	1,93	1,95	1,96	2,34	2,16	2,44
4,5	1,97	2,02	1,98	2,35	2,16	2,43

Видно, что водопоглощение контрольных непропитанных образцов выше, чем обработанных. Кроме того, наблюдается увеличение прочности при сжатии бетонных образцов, обработанных антикоррозионными составами. Таким образом, установлено, что флюатирование бетона целесообразно как во время его эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления.

Из литературных источников известно, что глубина проникновения некоторых пропиточных композиций вглубь бетона составляет от 0,5 до 4–5 мм и существенно зависит от поверхностного натяжения раствора. Как известно, наиболее эффективными химическими соединениями, снижающими вязкость растворов, являются поверхностно-активные вещества. Однако сведений, касающихся влияния ПАВ на повышение эффективности проникновения флюатов в бетон, в литературе не обнаружено. С учетом вышесказанного из многочисленной группы разжижителей были отобраны следующие: уайт-спирит, алкилбензолсульфонат натрия и щелочной сток производства капролактама. Отбор разжижителей осуществлен таким образом, чтобы апробировать различные классы соединений. Влияние разжижителей на вязкость пропиточного состава представлена в табл. 9.

Видно, что из испытанных разжижителей способностью снижать вязкость раствора гексафторсилката магния обладает лишь уайт-спирит. При добавлении щелочного стока производства капролактама вязкость раствора гексафторсилката магния даже увеличивается.

С целью выявления глубины проникновения пропиточных составов в структуру цементного камня проводили микрорентгеноспектральный анализ образцов бетона. Подготовка образцов для анализа состояла в отборе микрокернов по глубинам 0–1, 2–3, 4–5, 6–7, 8–9 мм. Микрорентгеноспектральный анализ образцов сводился к качественному анализу на фтор-ион на различной глубине обработанного бетонного образца. Установлено, что глубина проникно-

вания пропиточного состава «Сифтом» составляет 2–3 мм от обработанной поверхности, а в присутствии уайт-спирита фтор-ион обнаруживается на глубине 6–7 мм. Более глубокое проникновение пропиточного состава положительно сказывается на прочности бетонных образцов (рисунок).

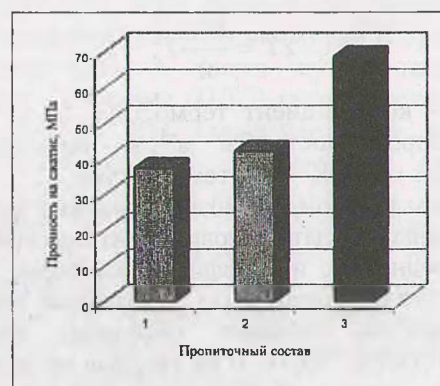


Рисунок. Прочность бетона, обработанного пропиточным составом.

Пропиточный состав: 1 – контрольный образец (без пропитки); 2 – образец, обработанный пропиточным составом «Сифтом»; 3 – образец, обработанный пропиточным составом «Сифтом» с уайт-спиритом

Заключение. Совокупность изученных свойств позволяет полагать, что предлагаемое средство защиты бетона и железобетона «Сифтом» является достаточно эффективным и целесообразным для использования на практике.

На пропиточный состав «Сифтом» разработана нормативно-техническая документация (технологический регламент на производство пропиточного состава «Сифтом» и технические условия ТУ ВУ 100354659.460-2006). В настоящее время на ОАО «Гомельский химический завод» проводятся мероприятия по организации производства гексафторсилката магния как в порошкообразном виде, так и в виде раствора и пропиточного состава «Сифтом» на его основе.