

## ОБРАБОТКА БЕТОНА ГЕКСАФТОРСИЛИКАТОМ МАГНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

**Кузьменков М.И.**, д-р. тех. наук, профессор;  
**Хотянович О.Е.**, канд. тех. наук, Белорусский  
государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь

### Аннотация

Изложены результаты исследований влияния пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния на свойства бетона. Установлено, что при поверхностной или объемной пропитке (флюатировании) эксплуатационные свойства бетона существенно улучшаются. Показано, что эффективность разработанного состава флюата не уступает широко применяемому во многих странах «Burke-O-Lith» американской фирмы «Burke». Успешные опытно-промышленные испытания положены в основу промышленного выпуска флюата под коммерческим названием «Сифтор-Б».

**Ключевые слова:** гексафторсиликат натрия, бетон, морозостойкость, прочность, водопоглощение.

## CONCRETE PROCESSING BY SOLUTION OF A MAGNESIUM FLUOSILICATE – THE EFFICIENT WAY INCREASES OF ITS OPERATIONAL PROPERTIES

### Abstract

Results of researches of influence of an impregnation compound on the basis of a magnesium fluosilicate on properties of concrete are explained. It is established that at the surface or volume impregnation operational properties of concrete significantly improve. It is shown that effectiveness of the developed structure of a flyuat does not concede widely applicable in many countries of "Burke-O-Lith" of the American firm "Burke". Successful trial tests are the basis for the production release of a flyuat under the commercial name "Siftor".

**Keywords:** magnesium fluosilicate, concrete, frost resistance, durability, water absorption.

### ВВЕДЕНИЕ

Сооружения из бетона и железобетона, как из всякого другого материала, со временем подвергаются разрушению. В этой связи актуальной проблемой является обеспечение проектной долговечности железобетонных конструкций.

В настоящее время разработан ряд мероприятий, обеспечивающих 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. [1, 2].

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 целый ряд реагентов, начиная с растительных масел и заканчивая растворами и эмульсиями на основе неорганических и органических соединений. Однако, широкого

распространения они не получили либо из-за дефицитности, либо высокой стоимости, либо из-за токсичности.

Одним из эффективных способов обработки бетона является флюатирование – введение в состав бетонной смеси гексафторсиликатов магния, кальция, цинка и других металлов (объемное флюатирование) или обработка бетонной поверхности водными растворами указанных солей (поверхностное флюатирование). Однако и это направление практического применения не находило до недавнего времени в странах СНГ, в том числе и в Республике Беларусь.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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 [3, 4]. 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 [5].

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-кубы с размером ребра 70 мм из бетонной смеси состава,  $кг/м^3$ : 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 суток хранили в ванне с гидравлическим затвором в нормальных условиях. Непосредственно перед обработкой пропиточными составами производили подготовку образцов, включающую обезжиривание, очистку проволочной щеткой и обеспыливание поверхностей граней путем промывки под струей воды, а также высушивание в сушильном шкафу при температуре  $70 \pm 5$  °С в течение 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  $MgSiF_6$  для каждого слоя. Установлено, что оптимальным режимом обработки бетона является его пропитка в два приема с концентрацией гексафторсиликата магния 5 мас.% и 15 мас.%. Разработанный пропиточный состав получил коммерческое название «Сифтор-Б».

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

Показатели водопоглощения образцов при погружении в воду приведены в **табл. 1**.

**Таблица 1.** 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
Сифтор-Б	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

Видно, что через 0,5–4 часа после пропитки бетона раствором «Сифтор-Б» 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 «Сифтор-Б». Полученные результаты объясняются прежде всего тем, что в результате возникающих диффузионных процессов гексафторсиликат магния 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. Внутрикапиллярное кристаллообразование уплотняет структуру бетона, т. е. обеспечивается кольматация порового пространства, что препятствует инфильтрации воды и солевых растворов. Для изучения природы новообразований было проведено рентгенографическое исследование цементного камня, обработанного пропиточным составом «Сифтор-Б», и контрольного (не пропитанного) образца. На рентгенограмме последнего присутствуют рефлексы, соответствующие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в то время как у пропитанного раствором «Сифтор-Б» они не наблюдаются, однако появляются новые, характерные для  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ .

При увлажнении бетона за счет капиллярного подсоса (**табл. 2**) раствор «Сифтор-Б» по эффективности не уступает пропиточному составу «Burke-O-Lith».

**Таблица 2.** Капиллярное водонасыщение образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

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

При однократном капиллярном водонасыщении образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, снижение водонасыщения у образцов, обработанных раствором «Сифтор-Б», составляет от 58,3 до 37,5 % в течение 1–6 суток испытаний.

Последующее выдерживание капиллярно насыщенных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на воздухе в течение 14 суток и повторное их водонасыщение (**табл. 3**) показало значительное увеличение защитного эффекта.

**Таблица 3.** 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, сут			
	1	2	3	6
Контрольные образцы (без пропитки)	1,0	1,3	1,5	1,6
Сифтор-Б	0,5	0,7	0,8	1,0
Burke-O-Lith	0,7	0,9	1,1	1,3

Видно, что у образцов, обработанных антикоррозионными составами, в сравнении с контрольными (без пропитки), наблюдается стабильное снижение водонасыщения в течение 1–6 суток испытаний, которое составило 55,6–60,0 % для «Сифтор-Б» 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 «Сифтор-Б» и «Burke-O-Lith» с продуктами гидратации цемента. Как и следовало ожидать, уплотнение структуры бетона сопровождается повышением морозостойкости и прочности при сжатии (**табл. 4, 5**).

**Таблица 4.** Прочность, водо- и морозостойкость образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Антикоррозионный состав	Прочность образцов, МПа				Коэффициенты		
	сухих	водонасыщенных	после замораживания–оттаивания	после 10 циклов водонасыщения–высушивания (w-c)	K <sub>p</sub>	K <sub>F</sub>	K <sub>w-c</sub>
Контрольные образцы	37,4	32,8	32,7* (26,3**)	33,3	0,88	1,00* (0,80**)	1,02
Сифтор-Б	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 F300							
** Морозостойкость F400							

**Таблица 5.** Прочность на сжатие образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, после 500 циклов замораживания–оттаивания

Антикоррозионный состав	Прочность на сжатие, МПа		K <sub>F</sub>	Примечание
	до замораживания	после замораживания		
Контрольные образцы (без пропитки)	32,8	24,1	0,73	начальное шелушение образцов наблюдается после 300 циклов
Сифтор-Б	38,3	45,7	1,19	начальное шелушение образцов наблюдается после 400 циклов
Burke-O-Lith	38,9	46,2	1,19	–//–

Из табл. 4 и 5 видно, что у образцов бетона, обработанного антикоррозионными 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 прочности. 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 стороны – кристаллизацией солей в порах бетона.

Для 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. 6).

**Таблица 6.** Свойства бетона, пропитанного антикоррозионными составами после 50 циклов атмосферостойкости

Антикоррозионный состав	Водопоглощение, %, через, ч					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
Сифтор-Б	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

Видно, что водопоглощение контрольных, не пропитанных 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 приведенных результатов исследования видно, что поверхностное флюатирование позволяет значительно повысить эксплуатационные свойства бетонных изделий. Однако снижение пористости лишь поверхностного слоя бетона не достаточно, особенно это касается армированных изделий, где требуется высокая надежность железобетонных конструкций. Это потребовало разработки процесса объемного флюатирования, т. е. введение пропиточного состава в бетон на стадии его приготовления.

На первоначальном этапе испытывалось влияние гексафторсиликата магния на свойства бетона. Варьировали количеством  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  от 0,05 до 0,5 % от массы цемента. Химический реагент вводился в бетонную смесь с водой затворения. Однако исследования показали, что введение гексафторсиликата магния в бетонную смесь более 0,2 % от массы цемента приводит к стабильному снижению прочности образцов во все сроки твердения по сравнению с контрольными. У образцов бетона с содержанием гексафторсиликата магния 0,05–0,2 % во все сроки твердения наблюдается повышение прочности по сравнению с контрольными образцами на 2,5–12,0 %, однако это значительно ниже, чем при поверхностном флюатировании.

Для увеличения прочности бетона в настоящее время предложено множество химических добавок, среди которых наибольшее распространение получили хлориды кальция, натрия и железа, нитриты и нитраты натрия, сульфаты натрия и алюминия, поташ и многие другие. Однако многие из них имеют ограничения в применении. Так, например, хлориды вызывают коррозию арматуры железобетонных конструкций, сульфаты мигрируют к поверхности бетона, образуя на ней высолы. Таким образом, наибольший интерес представляет карбонат калия в качестве ускорителя твердения.

Влияние количества карбоната калия на твердение бетона представлено в **табл. 7** (количество гексафторсиликата магния в бетонных смесях было постоянным и составляло 0,1 % от массы цемента).

**Таблица 7.** Зависимость прочности бетонных образцов от количества  $K_2CO_3$

№ состава	Количество $K_2CO_3$ , % от массы цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		
		3	14	28
1	Контрольный образец	17,4	26,2	37,4
2	0,1	18,3	28,9	42,6
3	0,3	20,2	31,1	46,9
4	0,5	21,0	32,3	47,0
5	1,0	20,6	31,7	47,1
6	2,0	20,1	31,1	45,8
7	3,0	19,4	30,8	43,3
8	4,0	19,0	30,8	42,5
9	5,0	18,8	29,5	41,6

Видно, что при введении в бетонную смесь 0,1 % гексафторсиликата магния и  $K_2CO_3$  прочность на сжатие образцов значительно увеличивается по сравнению с контрольными. Полученные результаты позволяют предположить, что в первую очередь карбонат калия интенсифицирует процессы гидратации и гидролиза цементных минералов, приводящие к быстрому схватыванию и твердению бетона и положительно сказывающиеся на прочности образцов. Образующийся в результате этого гидроксид кальция взаимодействует с гексафторсиликатом магния с образованием водонерастворимых фторидов магния и кальция и оксида кремния, которые способствуют формированию плотной структуры камня.

Таким образом, оптимальный состав комплексной химической добавки для объемного флюатирования бетона следующий (% от массы цемента): гексафторсиликат магния – 0,1, карбонат калия – 0,5.

Разработанная комплексная химическая добавка вводилась в бетонную смесь с водой затворения, после чего в возрасте 14 и 28 суток образцы испытывались на прочность при сжатии, водопоглощение, морозостойкость. Результаты эксперимента представлены в **табл. 8**.

Из таблицы видно, что при объемном флюатировании образцов бетона достигается увеличение прочности на сжатие на 20–25 % и морозостойкости на 2 марки. Существенный рост указанных свойств объемно флюатированных образцов достигается за счет заполнения пор кристаллами нерастворимых солей и, как следствие, формирования плотной структуры камня. Подтверждением этого является снижение водопоглощения на 10–13 %.

**Таблица 8.** Свойства бетона при введении химических добавок

№ п/п	Количество добавки, % от массы цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		Водопоглощение, %	Морозостойкость, F
		14	28		
1	Контрольный образец	26,2	37,4	6,7	300
2	0,1% MgSiF <sub>6</sub>	27,2	42,4	6,6	400
3	0,5 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	32,3	47,0	6,9	300
4	0,1 % MgSiF <sub>6</sub> + 0,5 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	31,8	47,6	5,8	500

Совокупность изученных свойств позволяет полагать, что предлагаемое средство для первичной и вторичной защиты бетона и железобетона «Сифтор-Б» является достаточно эффективным и целесообразным использовать на практике.

Пропиточный состав «Сифтор-Б» на основе гексафторсиликата магния прошел тестирование в испытательном центре Республиканского унитарного предприятия «БелдорНИИ» (г. Минск) и в Научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом институте бетона и железобетона «НИИЖБ» (г. Москва), которое показало высокую эффективность, не уступающую пропиточному составу – аналогу «Burke-O-Lith».

РУП «БелдорНИИ» были проведены работы по антикоррозионной защите пропиточным составом «Сифтор-Б» элементов мостовых конструкций через реку Зембинка на 2 км подъезда к автомобильной дороге Борисов – Вилейка – Ошмяны и мелиоративный канал на 22 км автомобильной дороги Войнилово – Клинок – Смиловичи. Указанной организацией систематически проводятся обследования опытных участков. Установлено, что за время эксплуатации разрушений и повреждений, связанных с воздействием неблагоприятных факторов окружающей среды, не отмечено.

Указанный пропиточный состав в качестве заказного продукта выпускался на ОАО «Гомельский химический завод». Однако, в связи с дефицитом сырья (гексафторкремниевой кислоты) его производство прекращено. Поэтому выпуск этого продукта начал осуществляться в ЧПУП «Белхимос» ([belhimos@tut.by](mailto:belhimos@tut.by)). В качестве сырья, обладающего большей реакционной способностью, используется брусит вместо достаточно инертного магнезита. Это позволило получать более концентрированный продукт, что снижает издержки по его доставке потребителям. Для увеличения сохранности его потребительских качеств разработано техническое мероприятие, суть которого состоит во введении модифицирующих добавок. Проведенные исследования нового состава флюата показали, что основные его эксплуатационные свойства близки к тем, что присущи «Сифтор-Б».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный флюат на основе гексафторсиликата магния показал высокую эффективность при поверхностной и объемной обработке бетона. Флюатирование образцов бетона обеспечивает снижение водопоглощения на 36,8 %, капиллярное водонасыщение снижается с 58,3 % до 37,5 %, морозостойкость повышается с F300 до F400, механическая прочность после 500 циклов замораживания с 24,1 до 45,7 МПа.

Показано, что для объемного флюатирования в бетон одновременно с введением 0,1 %  $MgSiF_6$  необходимо вводить ускоритель твердения  $K_2CO_3$  в количестве 0,5 % от массы цемента, что обеспечивает повышение прочности на сжатие в 28-суточном возрасте с 37,4 до 47,6 МПа и одновременным повышением морозостойкости с F300 до F500.

Установлено, что наиболее перспективным сырьем для производства  $MgSiF_6$  является брусит, являющийся более реакционноспособным по сравнению с каустическим магнезитом. Производство модифицированного пропиточного состава организовано на ЧПУП «Белхимос» под коммерческим названием «Сифтор-Б».

## References // Литература

1. Степанова В.Ф. Проблема долговечности железобетона в современном строительстве // Бетон и железобетон. – 1996. – № 3. – С. 18–19.
2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
3. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е. Способ получения гексафторсиликата магния // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2006. – № 2. – С. 97 – 99.
4. Патент 7658 С1 ВУ, МПК<sup>7</sup> С 01В 33/10. Способ получения гексафторсиликата магния / М.И. Кузьменков, О.Е. Трахимчик, А.А. Людков и др. – № а 20030011; Заявл. 08.01.2003; Опубл. 13.09.2005. – Бюл. из. № 2, 2005.
5. Трахимчик О.Е., Кузьменков М.И., Марковка Д.М. Повышение долговечности бетона флюатированием // Новейшие достижения в области импортзамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы МНТК, Минск, 26 – 28 ноября 2003 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2003. – С. 32–34.