

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ АРМАТУРИ В БЕТОНІ

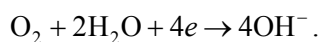
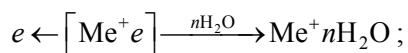
В статті розглянуто механізм корозії металу та вплив комплексних поліфункціональних модифікаторів на корозійну стійкість арматури в бетоні.

В статье рассмотрен механизм коррозии металла и влияние комплексных полифункциональных модификаторов на коррозионную стойкость арматуры в бетоне.

In the article the mechanism of metal corrosion and the influence of complex polyfunctional modifiers on corrosion resistance of steel framework in the concrete is examined.

Численні роботи присвячені питанням якості і довговічності будівельних конструкцій як в технічному, так і в економічному аспекті. Слід зазначити, що залізобетонні конструкції при значних корозійних пошкодженнях, особливо якщо кородує арматура, стають практично неремонтопридатними. Тому, звичайно, є економічними деякі первинні дорожчання конструкції за рахунок розрахованих і обґрунтованих заходів при її проектуванні і виготовленні.

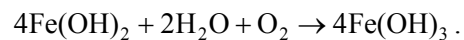
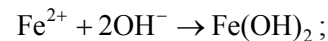
Корозія металу найчастіше відбувається за електрохімічним механізмом, для дії якого необхідні наступні умови: наявність різниці потенціалів між окремими ділянками поверхні металу, тобто електрохімічна неоднорідність його; наявність електролітичного зв'язку між цими ділянками; активний стан поверхні на анодних ділянках, де метал розчиняється; наявність достатньої кількості деполяризатора, зокрема кисню, необхідного для асиміляції на катодних ділянках на поверхні металу надмірних електронів [1]. Схематично це можна зобразити таким чином:



Корозійні процеси в більшості випадків пов'язані з відновленням молекулярного кисню. Такому виду руйнування метали піддаються при корозії у воді, атмосфері, ґрунті. Корозія сталі в бетоні також іде з кисневою деполяризацією.

Катодний і анодний процеси звичайно йдуть на різних ділянках поверхні металу, і електрони, надмірні у анодів, пересуваються в металі

до катодів. У розчині відбувається направлене переміщення іонів. Виникає електричний струм, званий струмом корозії. При такому механізмі корозії руйнуються лише анодні ділянки поверхні металу. Продукти корозії утворюються в результаті вторинних реакцій в електродіті:



В цілому швидкість корозії сталі визначається тим процесом, який протікає з найбільшим гальмуванням. У багатьох випадках швидкість корозії сталі в бетоні визначається швидкістю анодного процесу. Анодна поляризація виникає головним чином за рахунок збільшення концентрації іонів металу, що розчиняється, в прилеглому шарі електроліту. Рух електроліту, що відносить від поверхні анода іони металу, зменшує анодну поляризацію. Другою причиною анодної поляризації є виникнення на аноді нерозчинних і непроникних для катіонів плівок – пасивація.

Катодна поляризація виникає за рахунок недостатньо швидкого зв'язування електронів, що поступають з анодних ділянок, в результаті недостатку деполяризатора. Характер катодного процесу залежить від концентрації іонів водню в електроліті. При корозії в кислих середовищах ($pH < 4$) на катоді виділяється водень, в нейтральних і лужних середовищах поглинається кисень.

Вміст вільних іонів водню в електроліті характеризують величиною pH , яка є негативним десятиковим логарифмом концентрації цих іонів.

Уявлення про стійкість системи «метал – електроліт» можна одержати з діаграм Пурбе, складених на підставі термодинамічних даних (рис. 1).

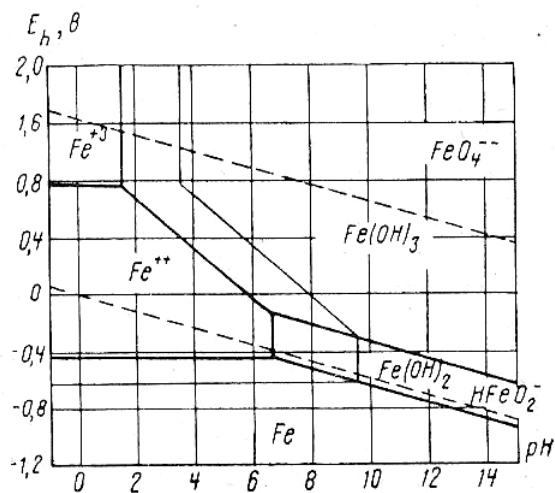


Рис. 1. Діаграма полів стійкості заліза в координатах Eh – pH

Якщо розчин не повністю іонізований або якщо система окислення – відновлення не повністю дисоційована, з'являється додаткова залежність від pH. Діаграма показує області термодинамічної стабільності сталі та значення pH і потенціалу, при яких вона стає нестабільною.

Роботи [2, 3] достатньо глибоко розкривають суть корозійної стійкості арматури в бетоні. Висока довговічність залізобетонних конструкцій великою мірою залежить від здатності цементного бетону захищати сталеву арматуру від корозії. Спостереження за тривалою поведінкою залізобетонних конструкцій дозволили встановити, що корозія арматури практично можлива не тільки коли зруйнований (або відсутній) з тих або інших причин захисний шар бетону, але і за його наявності, тобто під ним. Стійкість бетону залежить від виду в'язучого, заповнювачів, добавок, пористості – проникності, значною мірою визначуваних складом суміші. Ці чинники впливають і на здатність бетону тривало захищати сталеву арматуру. Проте, на довговічність конструкцій, крім того, діють товщина захисного шару, однорідність структури бетону, наявність локальних дефектів, перш за все тріщин.

До корозійної стійкості арматурних сталей нормативних вимог немає, хоча наявні дані про корозійну поведінку високоміцних арматурних сталей примусили обмежити їх застосування. Відсутність нормативних вимог до стійкості

арматурних сталей очевидно пов'язана з тим, що сама ідея залізобетону заснована на захисті сталі бетоном, коли корозія арматури є виключенням. Підвищення ж корозійної стійкості арматури іншими засобами, окрім захисту її бетоном, враховуючи величезну витрату арматурних сталей, пов'язано з дорожчанням конструкцій.

Особливістю цементного бетону є лужність рідкої фази, нормально насиченого гідратом окислу кальцію. Практична відсутність корозії арматури в бетоні пояснюється пасивністю сталі в лужному середовищі. А всі відомі випадки корозії арматури пов'язані з тим, що з тієї або іншої причини її поверхня залишається активною або не повністю пасивується при виготовленні конструкцій, або втрачає пасивність в процесі експлуатації. Корудуючий метал за певних умов може покриватися безпористим шаром продуктів реакції, наприклад оксидом, який перешкоджатиме безпосередній взаємодії металу і електроліту, тобто наступить пасивний стан металу. Питання про склад, умови виникнення і рівноваги захисних плівок на сталі, забезпечуючих її пасивність в бетоні, вивчене недостатньо [3]. Враховуючи, що не всі бетони характеризуються високим значенням pH рідкої фази і що воно з часом може зменшуватися, важливим є питання про критичне значення pH, нижче за яке сталь не пасивується. Це значення pH електроліту знаходиться в межах 11,5...11,8. Межа пасивуючої дії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проходить в районі $\text{pH} = 12$ при вільному і при $\text{pH} = 11,5$ при обмеженому доступі повітря. Разом з тим, pH середовища не може однозначно характеризувати стан сталі в бетоні, оскільки в ньому можуть знаходитися активуючі іони (наприклад, хлорид-іони). Таким чином, при зниженому pH (менше 11,5) сталь може бути активною, а високе pH (більше 12) необхідне, але ще не досить для пасивності сталі.

Розглянуто вплив додаткової кількості вапна (ІТ; ІІ) і комплексних поліфункціональних модифікаторів на основі вапна, низькомолекулярних кальцієвих солей дікарбонових кислот і високомолекулярних лігносульфонатів (МПДКи) на властивості цементних композицій. При цьому проведені дослідження за визначенням величини pH водних розчинів добавок. Величина pH водних розчинів досліджуваних комплексів представлена в табл. 1.

З наведеної таблиці виходить, що величина pH водних розчинів комплексних поліфункціональних модифікаторів складає 12,3...12,9, а водних розчинів добавок ПДК і ПДК + ЛСТ –

3,4...3,7. Застосування МПДКи не може викликати корозію арматури в бетоні.

Таблиця 1

Величина рН водних розчинів добавок

Склад комплексу	Кількість, % від маси води в пере-рахунку на сухий продукт	рН водного розчину з добавкою
ІТ + ЛСТ	1,75 + 0,05	12,9
ІТ + ЛСТ	1,75 + 0,125	12,9
ІТ + ЛСТ + МПДКи	1,75 + 0,125 + 0,5	12,3
ІІ + ЛСТ	1,75 + 0,05	12,9
ІІ + ЛСТ	1,75 + 0,125	12,9
ІІ + ЛСТ + МПДКи	1,75 + 0,125 + 0,5	12,3
ІТ + ЛСТ + МПДКи	1,75 + 0,125 + 0,5	12,3
ПДК	0,3	3,6
ПДК	0,4	3,4
ПДК + ЛСТ	0,3 + 0,125	3,7
ПДК + ЛСТ	0,4 + 0,125	3,5

Примітка: ІТ – вапняне тісто; ІІ – вапно-пушенка.

Корозійна стійкість арматури в бетоні, що містить комплексні модифікатори, визначалася за методикою зняття анодних поляризаційних кривих сталі в бетоні. На графіках (рис. 2 і 3) показані анодні поляризаційні криві сталі в бетоні на портландцементі Криворізького заводу із застосуванням добавок 0,6 % МПДКи, 0,8 % МПДКи і 2,5 % вапно + 0,5 % МПДКи + 0,15 % ЛСТ.

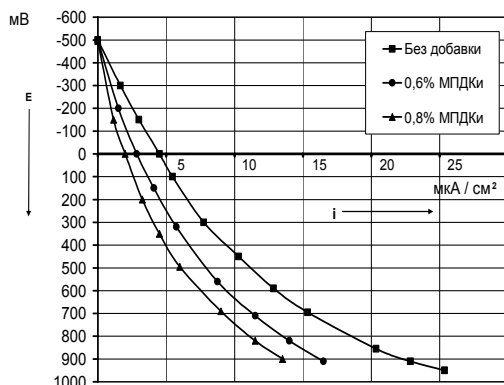


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві сталі в бетоні, що містить комплексний поліфункціональний модифікатор МПДКи

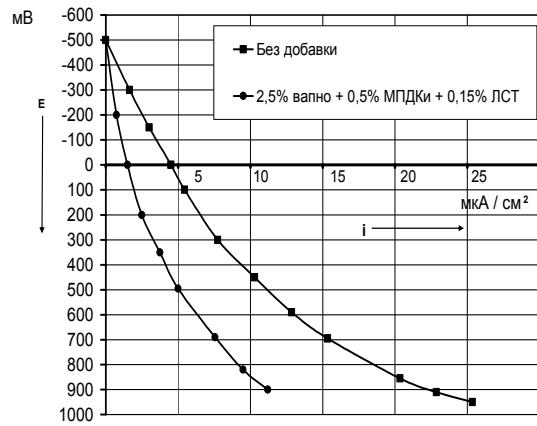


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві сталі в бетоні, що містить комплексний поліфункціональний модифікатор вапно + МПДКи + ЛСТ

Судити про ступінь гальмування анодного процесу можна по анодних поляризаційних кривих, що виражають залежність густини струму бетону від потенціалу [4]. Сталь в бетоні пасивна, якщо при потенціалі +300 мВ по насиченому каломельному електроду густина струму не перевищує 10 мкА/см²; якщо густина струму дорівнює 10...25 мкА/см², сталь знаходиться в нестійкому пасивному стані, можлива корозія; при густині струму більше 25 мкА/см², можлива інтенсивна корозія сталі.

Як показали дослідження, застосування добавок не змінює пасивуючої дії на сталь у важкому бетоні. При цьому густина струму при потенціалі +300 мВ не перевищує 10 мкА/см². Візуальний огляд арматурних стрижнів в бетоні при введення добавок показав відсутність корозії сталі. Пасивуюча дія на сталь добавок у важкому бетоні можна пояснити пластифікуючою дією добавок і створенням щільної структури, що підтверджується приведеними дослідженнями реологічних характеристик ($\eta_{пл}$ та τ_0) портландцементного тіста, що містить комплексні модифікатори (табл. 2).

Структуроутворююча здатність добавки МПДКи показана на графіку (рис. 4).

Як показали дослідження, введення добавок уповільнює швидкість осадження цементної суспензії, а також скорочує період структуроутворення цементного тіста.

Висновки

1. Встановлено, що модифікація плава дікарбонових кислот вапном дозволяє одержати комплексну добавку поліфункціональної дії з пластифікуючою і інтенсифікуючою твердіння дією.

2. Встановлено, що комплексна поліфункціональна добавка на основі вапна, низькомолекулярних кальцієвих солей дикарбонових кислот і високомолекулярних лігносульфонатов характеризується високим пластифікуючим ефектом (до ОК = 23 см). Величина рН водних розчинів добавки складає 12,3...12,9, що не може викликати корозії арматури в бетоні.

Таблиця 2

Реологічні характеристики портландцементного тіста, що містить комплексні модифікатори

Найменування добавки	Кількість, % маси цементу в перерахунку на сухий продукт	Динамічна напруга зрушення, $\eta_{пл}$, Па	Коефіцієнт структурної (пластичної) в'язкості, τ_0 , МПа·с
Без добавки	-	10,4	29,1
МПДКи	0,25	7,3	27,2
МПДКи	0,6	5,9	25,0
МПДКи + ЛСТ	0,6 + 0,15	4,1	21,1

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Алексеев, С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне [Текст] / С. Н. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1968. – 232 с.
2. Долговечность железобетона в агрессивных средах [Текст] / под ред. С. Н. Алексеева. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
3. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты [Текст] / под общ. ред. В. М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
4. Розенталь, Н. К. Защитные свойства бетона с добавкой С-3 [Текст] / Н. К. Розенталь // Исследование и применение бетонов с суперпластификаторами. – М.: НИИЖБ, 1982. – С. 74-79.

Надійшла до редколегії 18.06.2008.

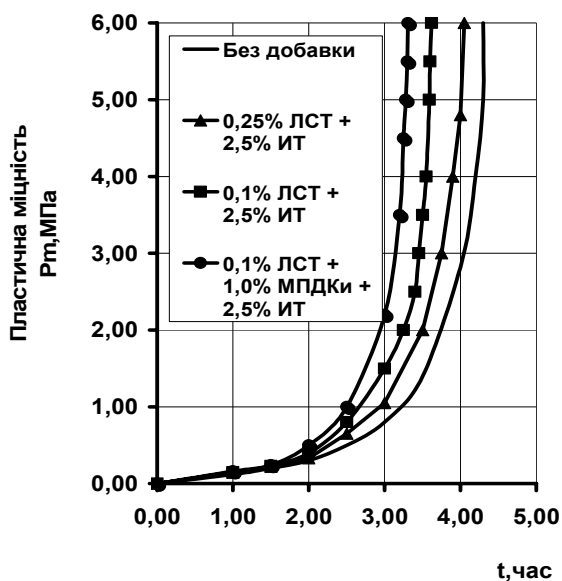


Рис. 4. Структуроутворення портландцементного тіста з комплексними хімічними добавками