

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ІНГІБІТОРА ДЛЯ РЕМОНТУ ПОШКОДЖЕНИХ ТРІЩИНАМИ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗА ІН'ЄКЦІЙНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

Розроблені та виготовлені оригінальні модельні бетонні зразки-чарунки для корозійно-електрохімічних досліджень, які забезпечують ідентичність умов випробувань для 6 зразків арматури. Досліджені поляризаційні характеристики, кінетика та частотні залежності характеристик імпедансу модельних зразків, витриманих у середовищі слабкогокислого дощу з додаванням суміші інгібіторів. Встановлено, що найефективнішою для антикорозійного захисту сталевих арматур є суміш інгібіторів, яка містить натрію молібдат і кальцію нітрат у рівному співвідношенні по масі. Ефективність розробленої нами інгібувальної суміші в 10-12 разів вища, ніж її компонентів, взятих кожного зокрема, що вказує на прояв ефекту синергізму. Використання ефекту синергізму при розробці сумішей інгібувальних речовин дозволяє багаторазово зменшити вміст неорганічних матеріалів у полімерній основі і відповідно істотно поліпшити технологічність застосування інгібованих ін'єкційних композицій для ремонту тріщин і тріщино подібних дефектів у залізобетонних конструкціях тривалої експлуатації.

Ключові слова: залізобетонна конструкція, інгібітор, тріщина, ін'єкція, арматура

Разработаны и изготовлены оригинальные модельные бетонные образцы-ячейки для коррозионно-электрохимических исследований, которые обеспечивают идентичность условий испытаний для 6-и образцов арматуры. Исследованы поляризационные характеристики, кинетика и частотные зависимости характеристик импеданса модельных образцов, выдержанных в среде слабкогокислого дождя с добавкой смеси ингибиторов. Установлено, что самой эффективной для антикоррозийной защиты стальной арматуры является смесь ингибиторов, которая содержит натрия молибдат и кальция нитрат в равном соотношении по массе. Эффективность разработанной нами ингибиторной смеси в 10-12 раз выше, чем ее компонентов, взятых каждого в отдельности, что указывает на проявление эффекта синергизма. Использование эффекта синергизма при разработке смесей ингибиторных веществ позволяет многократно уменьшить содержание неорганических материалов в полимерной основе и соответственно существенно улучшить технологичность применения ингибированных инъекционных композиций для ремонта трещин и трещино подобных дефектов в железобетонных конструкциях длительной эксплуатации

Ключевые слова: железобетонная конструкция, ингибитор, трещина, инъекция, арматура

Special model concrete cells, providing identity of tests for six armature samples, were prepared. Polarisation characteristics and impedance dependencies of the model cells, exposed to acid rain solution, were studied. It was established, that the inhibitor blend, containing sodium molybdate and calcium nitrate at equal mass ratio, is most effective for corrosion protection of steel armature. Inhibition efficiency of the blend is in 10–12 times higher than efficiencies of its single components. This clearly indicates a synergistic effect. An addition of the inhibitor to polyurethane injection composition, used for concrete construction repair, increases the adhesion between concrete and reinforcement exposed in corrosion environment. The use of synergism effect in the development of inorganic inhibitor mixtures allows significantly to reduce consumption of materials and to improve manufacturability of injection polymer compositions for reinforced concrete repair.

Keywords: reinforced concrete structure, inhibitor, crack, injection, armature

У залізобетонних конструкціях та спорудах тривалої експлуатації виникають тріщини під сукупним впливом навколишнього середовища і механічних чинників [1, 2]. Внаслідок взаємодії бетону з вуглекислим, сірчистим, азотистим і іншими газами, слабо кислими опадами [3] показник рН бетону знижується до значень, за яких і починається процес корозії арматури, який проходить зі збільшенням об'єму продуктів корозії заліза в 2...7 разів щодо початкового металу. Це спричиняє розтріскування бетонної матриці та її відшарування від арматури. За-

стосування інгібіторів може істотно зменшити корозію сталі і зберегти цілісність залізобетонної конструкції [4].

Сучасні методи ремонту включають технологію реновації (відновлення працездатності) бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд введенням під тиском у порожнини тріщин і інших корозійно-механічних пошкоджень в'язкотекучих поліуретанових композицій [5, 6].

Високий ступінь заповнення об'єму порожнин корозійно-механічних тріщин рідкими по-

ліуретановими композиціями досягається шляхом подачі відновних матеріалів у бетонну матрицю під високим тиском. Через пробурені отвори (рис. 1). Взаємодія поліуретанових композицій із поверхнями бетону на стінках тріщин і дефектів призводить до формування композиційних з'єднань типу «бетон – полімер – бетон».

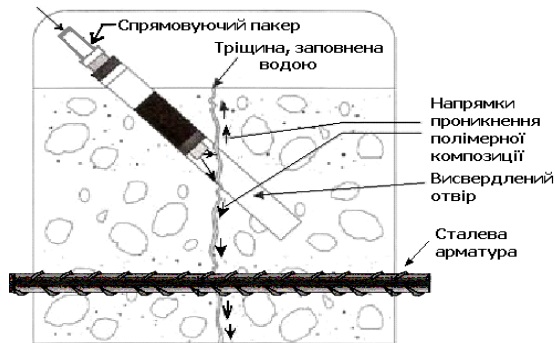


Рис. 1. Схема відновлення зруйнованого тріщиною залізобетону за методом ін'єктування рідкою поліуретановою композицією

Така технологія забезпечує гідроізоляцію арматури в залізобетонних конструкціях з тріщинами, але вимагає додаткового захисту від корозії. У літературі відомі інгібіторні композиції для просочення залізобетону [7], які, однак, мають недостатні захисні властивості.

Дана робота присвячена пошуку і оптимізації суміші інгібіторів з ефектом синергізму захисної дії для мінімізації її вмісту в ін'єкційних композиціях на поліуретановій або поліакрилової основі.

Матеріали і методи досліджень. Для корозійно-електрохімічних досліджень використовували арматурну сталі А500С (ГОСТ 3760-98) у стані постачання. Корозивним середовищем слугував слабкокислий розчин з рН ~ 4,5 (3,18 mg/l H₂SO₄ + 4,62 амонію сульфату + 3,20 натрію сульфату + 1,58 HNO₃ + 2,13 натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду), що імітує атмосферні опади в промислових районах України. У цей розчин додавали інгібітори – 1 g/l кальцію нітрату, 1 g/l натрію молібдату та їх сумішей в певних пропорціях. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на триелектродній електрохімічній комірниці з насиченим каломельним електродом порівняння і платиновим допоміжним електродом за допомогою потенціостата ІРС-ProM, з'єданого з комп'ютером. Струми корозії сталі визначали екстраполяцією тафелевських ділянок поляризаційних кривих.

Захисні властивості інгібованих ін'єкційних композицій вивчали методом імпедансу [8].

Вимірювання проводили автоматичним мостом змінного струму Р-5083 за частоти змінного струму 0,1 kHz при кімнатній температурі. Для цього розробили оригінальну конструкцію бетонних чарунк у вигляді циліндрів заввишки 100 мм і діаметром 100 мм з шістьма просвердленими отворами Ø 12 мм і завглибшки 80 мм – для прутків сталеві арматури та центральним наскрізним отвором Ø 20 мм – для допоміжного протиелектрода (рис. 2). Рівновіддалені від центру, зовнішньої і нижньої стінок циліндра і між собою 6 зразків арматури в бетоні знаходилися в максимально ідентичних умовах випробувань, що дозволило з більшою точністю ранжувати якість інгібіторів одночасно в шести чарунках. Робоча площа поверхні зразка арматури в чарунці складала 35 см².



Рис. 2. Схема вимірювання імпедансу стержнів сталеві арматури, закріплених ін'єкційними композиціями з різними інгібіторами у бетонній чарунці

Поверхневий аналіз захисних плівок, утворених на арматурній сталі після витримки в досліджуваних розчинах, здійснювали на скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP з системою рентгенмікроаналізу INCA Energy 350.

Для дослідження адгезії (міцності зчеплення) арматури з бетоном нами розроблено спеціальний тип зразків (рис. 3) розмірами 100×100×300 мм, які виготовляли з тих же матеріалів і за тих же умов, що й чарунки для електрохімічних досліджень. Зразки арматури Ø 12 мм із сталі А500С, виготовлених із прутків тієї ж партії, що і для електрохімічних досліджень, розміщували уперек великої осі зразків у вершині вузького концентратора – імітатора тріщини, тобто, в зоні максимальних напружень розтягу. Завдяки розміщенню прутків арматури в зоні старту тріщини досягалась

максимальна чутливість методу до зміни значень адгезії за варіації зовнішніх чинників.

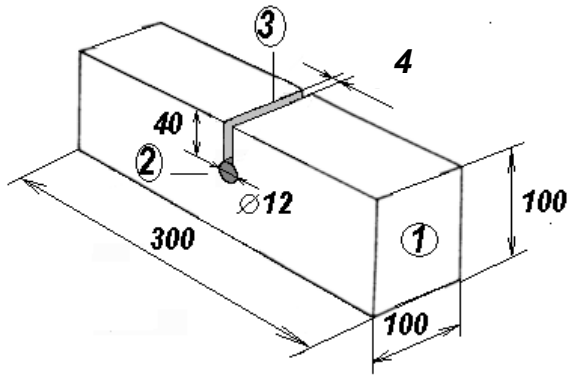


Рис. 3. Ескіз бетонного зразка для визначення адгезії арматури шляхом випробування на згин:

- 1 – бетонна призма; 2 – пруток із арматурної сталі;
- 3 – щілина – концентратор напруження

Випробування зразків проводили на машині EUS-20 зосередженим згином з розташуванням навантажуючого індентора в площині тріщини (рис. 4). Швидкість навантаження складала $5 \cdot 10^{-3}$ МПа/с.



Рис. 4. Випробування бетонного зразка з прутком арматури зосередженим згином на установці EUS-20

Напруження руйнування зразків з урахуванням глибини концентратора розраховували за формулою: $\sigma_k = 3PL/2b(h - h_k)^2$, де P – зусилля руйнування, L – відстань між опорами, b – ширина, h – висота зразків, h_k – глибина концентратора напружень.

Дослідження ефективності інгибування корозії арматурної сталі за залежностями потенціалу і густини струму корозії від відносного вмісту натрію молібдату за сумарної концентрації 1 г/л кальцію нітриту і натрію молібдату в розчині.

Максимальні значення потенціалу (a) та мінімум густини струму корозії сталі (b) спостерігається за співвідношення натрію молібдату /

кальцію нітриту, рівного 50/50 мас % у робочому середовищі для всіх часових витримок [9].

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу продукти корозії містять атоми молібдену, кальцію, кисню. Можна припустити, що корозійна плівка формується на основі натрію молібдату [10].

Імпедансні дослідження модельних систем бетон – ін'єкційна композиція – сталева арматура проводили у бетонній чарунці (див. рис. 2). Шість стержнів арматури ущільнювали ін'єкційними композиціями різного складу. До чистої поліуретанової композиції Webac 1403 із розрахунку на сумарний об'єм поліольної (А) та ізоціанатної (В) складових додавали натрію молібдат + кальцію нітрит в наступних пропорціях масових часток: 1) 6 мас. ч. натрію молібдату; 2) 6 – кальцію нітриту $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3) 3 – кальцію нітриту + 3 натрію молібдату; 4) 2 – натрію молібдату + 4 кальцію нітриту; 5)– 4 натрію молібдату + 2 кальцію нітриту; 6) композиція Webac 1403 без додавання інгібіторів – контрольний зразок.

Дослідженнями встановлено, що опір змінному струму модельної системи бетон – ін'єкційна поліуретанова композиція – стержень арматурної сталі в перші дні витримки в слабкислому дощовому розчині різко знижується для всіх складів інгібіторних композицій. Це свідчить про набухання полімерного шару між стінкою бетонного зразка та стержнем арматури. Така кінетика питомого опору є типовою для полімерних матеріалів. Надалі значення опору модельних систем стабілізуються і протягом 125 діб витримки в середовищі дещо зростають.

На часових залежностях ємності впродовж 40...50 діб витримки в слабкислому середовищі спостерігається зростання, що, очевидно, спричинено проникненням молекул води і іонів розчину в ін'єкційний шар. Після 50 діб експозиції ємність модельних систем починає знижуватися, що найімовірніше викликане пасивацією поверхні арматурних стержнів під впливом інгібіторів. У разі поліуретанової композиції з сумішшю нітратного і молібдатного інгібіторів, ємність модельної системи є найнижчою, що свідчить про утворення на поверхні стержня арматури суцільної пасивуючої плівки. На основі аналізу даних досліджень залежностей електродного потенціалу і густини струму корозії та імпедансних характеристик від співвідношення вмісту натрію молібдату та кальцію нітриту в інгибувальній суміші встановлено, що максимальний ефект синергізму ефе-

ктивності інгібіторного захисту сталі від корозії в середовищі штучного слабнокислого дощу спостерігається за рівної (50/50) масової концентрації вказаних хімічних сполук [9].

На основі отриманих результатів досліджень запропоновано ін'єкційну композицію для захисту арматури в залізобетоні, на яку отримано патент України [11].

Дослідження впливу розробленого інгібітору на механічні властивості бетонних зразків з арматурними прутками. Одну серію призматичних бетонних зразків витримували в середовищі штучного слабнокислого дощу, другу серію – в тому ж середовищі, інгібованою

сумішшю натрію молібдату і кальцію нітрату при співвідношенні 1:1, третю, контрольну, серію зразків витримували в середовищі лабораторного повітря. Час витримання в інгібованому та неінгібованому середовищах складав 60 діб, тобто більше від часу пасивації арматурної сталі за наявності інгібітору. Середовище слабнокислого дощу більшою мірою знижує міцність зразків (№ 6-10) ніж те ж середовище з інгібітором (№ 11-15), що складається з рівних частин кальцію нітрату та натрію молібдату в порівнянні з випробуваннями контрольних зразків (№ 1-5), які не підпадали під вплив середовища (табл. 1, I-а колонка).

Таблиця 1

Дані випробувань бетонних зразків з арматурними прутками у вершинах концентраторів напруження

№ зразка	Міцність зразків σ , МПа			Відношення $\sigma_{к2}/\sigma_{к1}$	Примітка
	Вихідний стан $\sigma_{к0}$	Перше склеювання $\sigma_{к1}$	Друге склеювання $\sigma_{к2}$		
1	3.9	4.1	5.2		Витримка на повітрі, склейка без інгібіторів
2	4.2	4.3	5.1		
3	3.5	3.6	4.9		
4	3.7	3.9	4.7		
5	3.4	3.7	4.3		
Середнє	3.7	3.9	4.8	1.3	
6	3.1	3.3	3.8		Витримка у середовищі слабо кислого дощу 60 діб, склейка без інгібітора
7	3.8	3.9	4.1		
8	2.9	3.2	3.7		
9	3.3	3.5	3.9		
10	3.0	3.3	3.6		
Середнє	3.2	3.4	3.8	1.2	
11	3.6	3.9	4.2		Витримка у середовищі слабнокислого дощу 60 діб, склейка з інгібітором
12	3.6	3.8	4.3		
13	3.8	4.2	4.5		
14	3.5	3.9	4.1		
15	3.7	3.7	3.9		
Середнє	3.6	3.9	4.2	1,2	

Менші значення міцності зразків, витриманих у середовищі слабнокислого дощу без інгібітору є, мабуть, наслідком більшого об'єму продуктів корозії, утворених на поверхні арматурних стержнів.

Тріщини утворилися на межі розділу округлої арматури і бетону, де реалізується складно напружений стан – розтяг зі зсувом під час зги-

ну зразка, розповсюджувались по контуру арматури і, далі в бетоні до розлому зразка (рис. 5, а).

Злами випробуваних зразків висушували в середовищі лабораторного повітря і склеювали парні половинки ін'єкційною композицією, імітуючи заповнену щілину тріщин під час ремонту бетонних конструкцій.

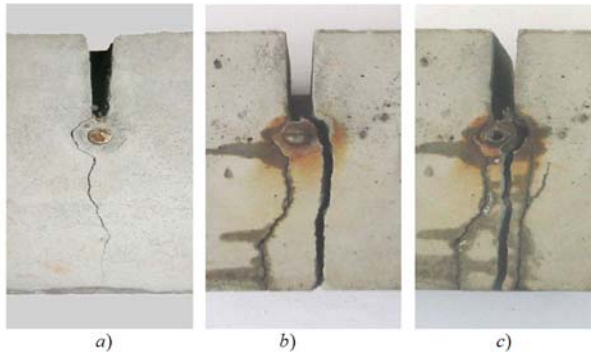


Рис. 5. Вигляд розломів вихідного (а), один раз склеєного (b) і двічі склеєного (с) бетонних призматичних зразків

Парні половинки розламаних зразків, витриманих на повітрі і в середовищі без інгібітору склеювали ін'єкційною композицією без вмісту інгібітору, а половинки зразків, які були витримані в середовищі з інгібітором склеювали ін'єкційною композицією з додаванням інгібітору. Інгібітор висушували протягом 1 год. за температури 125 °С охолоджували і додавали в поліоліну складову.

Після склеювання зразки витримували протягом 7 діб у лабораторних умовах для полімеризації поліуретану і знову занурювали в корозивні розчини. Через 20 діб склеєні зразки повторно випробовували на міцність зосередженим згином. Тріщини зароджувалися і розповсюджувалися на протилежній від склеєної поверхні прутка арматури (рис. 5, b), а міцність склеєних зразків усіх серій була дещо вищою, ніж така у вихідному стані (див. табл. 1, II-га колонка). Збільшення міцності можна пояснити тим, що в першому випадку зразки руйнувалися по слабшій ланці. Зруйновані після першого склеювання зразки висушували і склеювали повторно парні половинки за вищеприписаною технологією і знову занурювали у відповідні корозивні розчини на 20 діб.

Випробування зразків, склеєних двічі, коли арматура була приклеєна до бетону по колу, показали, що їх міцність зросла від такої зразків у вихідному стані в 1,2...1,3 рази. Максимальне підвищення міцності зразків характерне для зразків, що не піддавалися дії корозивного середовища, дещо менше в середовищі слабкислого дощу. Виявлений суттєвий вплив інгібітору на підвищення міцності зразків по відношенню до неінгібованих розчину та ін'єкційної композиції (див. табл. 1, колонка 4) є очевидно наслідком зменшення товщини іржі на поверхні арматури.

Отримані нами результати узгоджуються з відомими [12], коли міцність зразків після ре-

монту по методу ін'єкційних технологій збільшувалася в 1,4 рази.

Підвищення міцності двічі склеєних зразків відносно такої вихідних і один раз склеєних зразків пояснюється зміною траєкторії тріщини (в обхід стержня арматури, див. рис. 5, c) з позиції механіки руйнування [13].

Висновки

1. Розроблені та виготовлені оригінальні модельні бетонні зразки-чарунки для корозійно-електрохімічних досліджень, які забезпечують ідентичність умов випробувань для 6-ти зразків арматури. Досліджені поляризаційні характеристики, кінетика та частотні залежності характеристик імпедансу модельних зразків, витриманих у середовищі слабкислого дощу з додаванням суміші інгібіторів.

2. Встановлено, що найефективнішою для антикорозійного захисту сталеві арматури є суміш інгібіторів, яка містить натрію молібдат і кальцію нітрат у рівному співвідношенні по масі. Ефективність розробленої нами інгібувальної суміші в 10...12 разів вища, ніж її компонентів, взятих кожного зокрема, що вказує на прояв ефекту синергізму.

3. Використання ефекту синергізму при розробці сумішей інгібувальних речовин дозволяє багаторазово зменшити вміст неорганічних матеріалів у полімерній основі і відповідно істотно поліпшити технологічність застосування інгібованих ін'єкційних композицій для ремонту тріщин і тріщино подібних дефектів у залізобетонних конструкціях тривалої експлуатації.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Алексеев, С. Н., Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной среде [Текст] / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 132 с.
2. Москвин, В. М. Трещины в железобетоне и коррозия арматуры [Текст] / В. М. Москвин, С. Н. Алексеев, Г. П. Вербецкий, В. И. Новгородский. – М.: Стройиздат, 1971. – 144 с.
3. Acid Rain, A review of the phenomenon in EEC and Europe [Текст] / Acid Rain. – A report prepared for the Commission of the European Communities. Brussels and Luxemburg. Graham and Trofman Lim. 1983.
4. Алексеев, С. Н., Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях [Текст] / С. Н. Алексеев, В. Б. Ратинов, Н. К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
5. Лучко, Й. Й., Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних і заліобе-

- тонних конструкцій і споруд [Текст] / Й. Й. Луцко, І. І. Глагола, Б. Л. Назаркевич. – Львів: Каменярь, 1999. – 229 с.
6. Розробка ін'єкційних технологій та створення комплексу пересувного устаткування для діагностики та відновлення працездатності бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд, що експлуатуються в умовах корозійно-механічного руйнування [Текст] / В. І. Маруха та ін. // Наука та інновації. – 2007. – № 5. – С. 26-33.
 7. United States Patent № 6174461. C04B41/45. Concrete sealers with migrating corrosion inhibitors [Текст]. В.А.Міксіс, С.М. Сучу, М. Кхаршан. Publ. 01.16.2001.
 8. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
 9. Синергічний вплив нітратного та молібдатного інгібіторів на корозію арматурної сталі [Текст] / В. І. Похмурський та ін. // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала. – ПГТ Славское, Львовской обл., февраль 2009. – С. 110-112.
 10. Saraswathy, V., Improving the durability of concrete by using inhibitors [Текст] / V. Saraswathy, H.-W. Song // Building and Environment. – 2007. – 42. – P. 464-472.
 11. Патент на корисну модель № 40707. Ін'єкційна композиція [Текст] / Похмурський В. І., Зінь І. М., Маруха В. І., Гнип І. П., Білий Л. М. – бюл № 8 від 27.04.2009 р.
 12. Просочувально-штукатурно-ін'єкційно-фарбувальна технологія санації залізобетонних конструкцій, що мають пошкодження та дефектні зони. „Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин” [Текст] / Є. В. Лебедев, В. М. Коляда, С. В. Коляда. – ІЕЗ ім. Е.О.Патона, Київ: 2006. – С. 470-473.
 13. Міцність пошкоджень тріщинами елементів конструкцій, залікованих за ін'єкційними технологіями [Текст] / В. В. Панасюк, В. І. Силованюк, В. І. Маруха // Фіз.- хім. механіка матеріалів. – 2005. – № 6. – С. 60-64.
- Надійшла до редколегії 14.04.2011.
Прийнята до друку 28.04.2011 р.