

УДК 699.822:691.328:66.018.8

СКОРОСТЬ ПРОНИКНОВЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ К ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ БЕТОНАХ

С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, С.В. Коновалова, И.В. Караваев
Ивановский государственный политехнический университет

В статье предложены рекомендации по гидрофобизации цементных бетонов в средах различной степени агрессивности, основанные на результатах исследований жидкостной коррозии цементных бетонов марок по водонепроницаемости W4, W6 и W8 в растворах хлорида магния различной концентрации. В качестве гидрофобизирующей добавки рассматривается стеарат кальция. Приведены профили концентрации хлорид-ионов по толщине бетонных образцов в растворе хлорида магния, который является сильноагрессивной средой. При помощи математической модели для жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов на основе полученных профилей концентрации хлорид-ионов, по толщине бетонных образцов, определены сроки достижения порогового значения концентрации хлорид-ионов у поверхности арматурной стали, при жидкостной коррозии цементных бетонов без добавок и бетонов с гидрофобизирующими добавками, в рассматриваемой агрессивной хлоридсодержащей среде.

Ключевые слова: коррозия бетона, коррозия арматуры, хлоридизация бетона, математическое моделирование.

Введение

При коррозии железобетонных конструкций арматура железобетона долгое время находится в сохранности под защитой слоя бетона. Со временем частицы агрессивной среды мигрируют к поверхности арматурных стержней через

поры бетона, а также благодаря структурным дефектам, которые образуются при разрушении бетона в процессе коррозии (рис 1). Усилению коррозии арматуры способствует образование микротрещин в бетоне или его частичное обрушение [1].

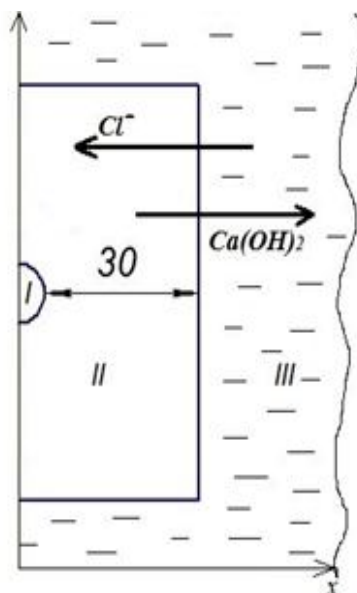


Рис. 1. Система «стальная арматура – бетон – агрессивная среда»: I – стальная арматура; II – бетон; III – агрессивная среда

Изначально, бетон гидрофилен, как и большинство строительных материалов. Гидрофильность бетона является первоосновой всех разрушительных процессов, которые могут возникать в нем [2]. Можно значительно увеличить долговечность бетона, уменьшив количество воды, способной проникать в бетон [3].

Для уменьшения водопоглощения прибегают к гидрофобизации бетона. Гидрофобизирующие добавки придают стенкам пор и капилляров в бетоне гидрофобные свойства. Наиболее известными химическими добавками среди водотталкивающих материалов являются соли жирных кислот, например, стеараты и олеаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При использовании таких добавок в результате реакции мыла со «свободным гидроксидом кальция» образуется нерастворимый стеарат кальция, который закрывает поверхность пор [4], препятствуя, таким образом, проникновению жидкости в бетон, а, значит, понижается степень коррозионного разрушения цементного камня.

Коррозионная стойкость цементного камня с гидрофобизирующими добавками требует дополнительных исследова-

ний для определения закономерностей массопереноса.

Методика эксперимента

Испытания проводились на образцах, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным соотношением В/Ц = 0,3. Марка цемента по водонепроницаемости W4, W6 и W8 регулировалась гидрофобизирующей добавкой. В качестве гидрофобизатора был выбран стеарат кальция. Было установлено [5], что марке бетона W4 соответствует концентрация гидрофобизатора в количестве 0,3 % по массе бетона, марке бетона W6 – 0,5 %, марке бетона W8 – 0,7 %.

Коррозионная стойкость цементного камня исследовалась на установке для исследования массообменных процессов, описанной в патенте РФ № 71164. Образцы погружались в водные растворы $MgCl_2$ объемом 3000 см³, разных концентраций, приведенных в таблице 1, откуда с периодичностью 7 суток отбирались пробы для титрования объемом 10 см³. Концентрация раствора корректировалась во времени. На момент погружения возраст образцов достиг 28 суток.

Таблица 1

Основные характеристики растворов $MgCl_2$

Концентрация растворенного вещества, г/л	pH	Плотность, кг/м ³
6	6	1002,2
7,5	5,9	1004,5
9	5,8	1006,2
11,5	5,7	1008,1
14	5,5	1009,8
16,5	5,4	1011,3
18	5,3	1012,7
19,5	5,1	1013,1
21	5	1014,4

Концентрации агрессивной среды, приведенные в таблице 1, приняты в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний», как допускаемую для агрессивных сред концентрацию, по разной степени агрессивности жидкой неорганической среды (слабоагрессивная, среднеагрессивная и сильноагрессивная).

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения опыта установлено, что состояние, близкое к равновесной концентрации катионов кальция в растворе, достигается после 14 суток пребывания образца в коррозионной среде [5], тогда как для образцов без гидрофобизирующих добавок состояние равновесия наступает после 50 суток [6]. После достижения равновесия в растворе изменения концентрации не происходит, вследствие затрудненности проникания коррозионной среды вглубь бетона.

Было установлено [7], что равновесное значение концентрации катионов кальция для бетонов различных марок примерно одинаково для одного типа агрессивности среды. Таким образом, зная степень агрессивности среды (концентрацию хлорид-ионов), можно определить оптимальное количество гидрофобизирующей добавки, достаточное для предотвращения коррозионных разрушений в бетоне.

Для концентраций $MgCl_2$ менее 9 г/л достаточно концентрации гидрофобизирующей добавки 0,3 % от массы бетона, что соответствует марке по водонепроницаемости W4. Для концентрации 9-16,5 г/л достаточно концентрации гидрофобизирующей добавки 0,5 % от массы бетона, что соответствует марке по водо-

непроницаемости W6. Для концентрации выше 16,5 г/л концентрации гидрофобизирующей добавки должна составлять не менее 0,7 % от массы бетона, что соответствует марке по водонепроницаемости W8.

Дальнейшие исследования жидкостной коррозии цементных бетонов проводились в 2 %-ом растворе $MgCl_2$, который является сильноагрессивной средой, поэтому испытаниям подвергались образцы из бетона марок по водонепроницаемости W6 и W8.

Для изучения процессов, происходящих при жидкостной коррозии, проведено исследование по определению степени выщелачивания цементного камня. Анализируя профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца в водной солевой среде, полученные ранее, проведен расчет концентрации хлорид-ионов, поступающих через бетонное покрытие к стержню арматуры (рис. 2) [7].

Полученные профили концентраций позволяют спрогнозировать время достижения концентрации хлорид-ионов, необходимой для начала коррозии арматурной стали.

В качестве порогового значения концентрации хлорид-ионов, при превышении которого начинают развиваться коррозионные процессы на поверхности арматуры, традиционно принимается 0,4 % по массе цемента [1, 9-11].

Для исследуемых образцов пороговое значение содержания хлорид-ионов составляет $2,36 \cdot 10^{-4}$ кг/кг бетона. Для достижения такой концентрации хлорид-ионов у поверхности арматуры в бетоне при жидкостной коррозии в 2 %-ом водном растворе $MgCl_2$ – 174 суток [8].

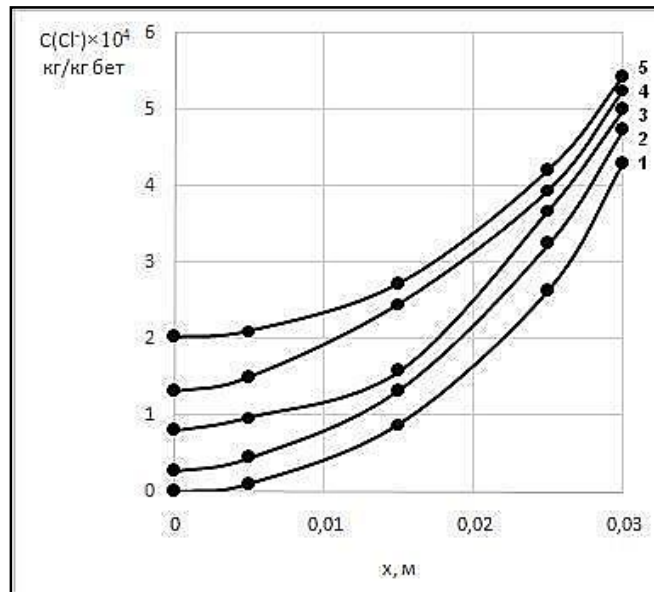


Рис. 2. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 2 %-ом растворе MgCl₂ при τ: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Модельные представления о характере процесса массопереноса в исследуемой системе «твердое тело – жидкая агрессивная среда» [12, 13], которые были приняты ранее, подтверждаются анализом результатов проведенных комплексных физико-химических исследований, что позволяет произвести расчет по разработанной, в рамках науч-

ной школы академика РААСН С.В. Федосова, математической модели (1) характеристик процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция» при коррозии бетона второго вида, в результате воздействия выбранной агрессивной среды: 2 %-ого водного раствора MgCl₂ в соответствии с известными методиками расчета [14, 15].

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) = -\frac{Ki_m^*}{6}(6Fo_m + 3\bar{x}^2 - 1) + \frac{2Ki_m^*}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(\pi n \bar{x}) \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \int_0^1 \theta_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\pi n \bar{x}) \int_0^1 \theta_0(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \left(Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 + 2}{6} \right) \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi - \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi \cdot d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi^2 \cdot d\xi - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \cos(\pi n \bar{x}) \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) \tag{1}$$

Здесь: n – число членов ряда; ξ – координата интегрирования в диапазоне $0 \leq \xi \leq \bar{x}$; $Ki_m^* = \frac{q_i \delta}{k \cdot C_0 \cdot \rho_a}$ – модифицированный критерий Кирпичева; $Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}$ – массообменный критерий Фурье; $\bar{x} = \frac{x}{\delta}$ – безразмерная координата;

$\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0}$ – безразмерная концентрация; $Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_b}$ – модифицированный критерий Померанцева.

По выражению (1) произведен расчет профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине цементобетонного образца, подвергнутого воздействию 2 %-ого водного раствора

$MgCl_2$ на разных этапах проведения эксперимента для марок бетона по водонепроницаемости W6 и W8 [5, 14]. По полученным профилям концентрации «сво-

бодного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца построены профили концентраций хлорид-ионов (рис. 3).

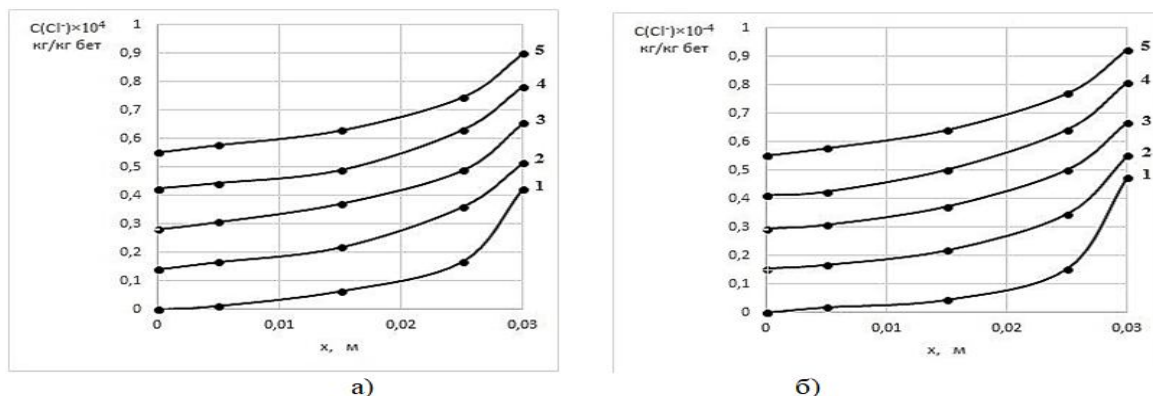


Рис. 3. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца из бетона марок W6 (а) и W8 (б) в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ при t : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Установлено, что пороговое значение концентрации хлорид-ионов достигается в бетоне марки по водонепроницаемости W6 через 230 суток; в бетоне марки по водонепроницаемости W8 – 241 сутки.

Эти расчетные данные были подтверждены результатами экспериментальных исследований изменения потенциала стальной арматуры, находящейся в цементных образцах, подвергающихся воздействию агрессивных сред (рис. 4). В

ходе эксперимента было установлено, что изменение потенциала арматуры в 2 %-ом водном растворе $MgCl_2$, в образце без добавок, начинается через 6 месяцев испытаний, то есть после 180 суток нахождения бетонного образца в агрессивной среде; в образцах с гидрофобизирующими добавками – 8 месяцев, то есть после 240 суток нахождения бетонного образца в агрессивной среде.

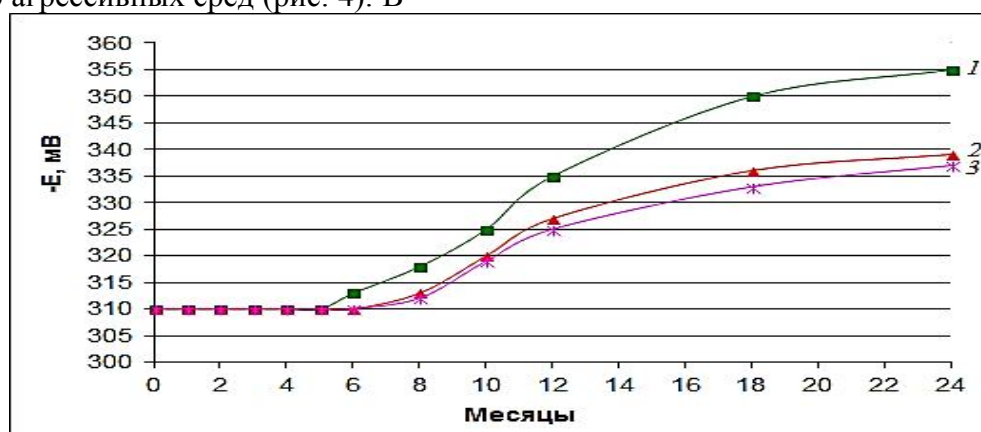


Рис. 4. Изменение потенциала поверхности стальной арматуры в цементных образцах, подвергающихся воздействию 2 %-ого водного раствора $MgCl_2$: 1 – бетон без добавок; 2 – бетон марки по водонепроницаемости W6; 3 – бетон марки по водонепроницаемости W8

Выводы

Введение гидрофобизирующих добавок способствует торможению кор-

розионных процессов, протекающих в бетоне при жидкостной коррозии. В гидрофобизированных бетонах коррозия стальной арматуры в поверхностном слое железобетонного изделия, который напрямую подвергается воздействию сильноагрессивной среды, начинается на 2 месяца позже. Приведенные рекомендации по гидрофобизации позволяют обеспечить требуемую долговечность железобетонных конструкций и сооружений в агрессивных хлоридсодержащих средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. М.: Стройиздат. 1968. 232 с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ. 2002. 500 с.
3. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. М.: АСВ. 2003. 192 с.
4. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон. М.: Стройиздат. 1988. 575 с.
5. Федосов С.В. Жидкостная коррозия бетонов в среде с различной степенью агрессивности. / С.В.Федосов, В.Е.Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // Вестник гражданских инженеров. 2017. № 4 (63). С. 113-118.
6. Румянцева В.Е. Коррозия бетона с гидрофобизирующими добавками. / В.Е. Румянцева, И.В.Караваев, В.С.Коновалова, С.А. Логинова // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: сборник научных трудов Международной научно-технической конференции, посвященной 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского. М.: ФГБОУ ВО МГУДТ. 2016. Т. 2. С. 138-141.
7. Румянцева В.Е. Массоотдача при жидкостной коррозии бетонов в средах с разной степенью агрессивности / В.Е.Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев, С.А. Логинова, К.В. Морехов // Информационная среда вуза: материалы XXIV Международной научно-технической конференции. Иваново: ИВГПУ. 2017. Т.1. № 1. С. 397-403.
8. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Коновалова В.С. Исследование процессов коррозионной деструкции железобетонных изделий в агрессивных средах с хлорид-ионами // Вестник гражданских инженеров. 2016. № 5 (58). С. 61-67.
9. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Международной конференции. Волгоград: ВолгГАСУ. 2009. С. 92-99.
10. Алексеев С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат. 1990. 316 с.
11. Полак А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций. Уфа: изд-во Уфимского нефтяного института. 1983. 116 с.
12. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Массоперенос гидроксида кальция в процессах коррозии бетона второго вида // Ученые записки инженерно-строительного факультета. Иваново: ИГАСУ. 2008. С. 28-32.
13. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С. О некоторых проблемах математического моделирования жидкостной коррозии бетона второго вида // Вестник отделения строительных наук. М.: Орел. 2009. Вып. 13. С. 93-101.
14. Румянцева В.Е. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / В.Е. Румянцева, В.Л. Смелцов, Н.Л. Федосова, В.А. Хрунов, А.Я. Костерин // Приволжский научный журнал. 2010. № 1. С. 39-45.
15. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С. Массоперенос в процессах жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов контролируемый диффузионно-кинетическим сопротивлением // Строительные материалы. 2011. № 1. С. 50-53.

Статья публикуется при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках реализации проекта №18-03-20102-г.

Рукопись поступила в редакцию 22.10.2018

RATE OF PENETRATION OF CHLORIDE IONS TO THE SURFACE OF STEEL REINFORCEMENT IN HYDROPHOBIZED CONCRETES

S. Fedosov, V. Rumyantseva, S. Konovalova, I. Karavaev

The article offers recommendations for hydrophobization of cement concretes in environments of varying degrees of aggressiveness, based on the results of studies of liquid corrosion of cement concretes brands of water resistance W4, W6 and W8 in solutions of magnesium chloride of different concentrations. In quality of hydrophobic additive it is considered calcium stearate. The profiles of chloride ion concentration in the thickness of concrete samples in magnesium chloride solution, which is a highly aggressive medium, are presented. With the help of a mathematical model for liquid corrosion of the second type of cement concretes on the obtained profiles of chloride ion concentration on the thickness of concrete samples, the terms of achievement of the threshold value of chloride ion concentration at the surface of reinforcing steel in liquid corrosion of cement concretes without additives and concretes with hydrophobic additives in the considered aggressive chloride-containing medium are determined.

Key words: concrete corrosion, reinforcement corrosion, concrete chloridization, mathematical modeling.

References

1. Alekseev S.N. Korroziya i zashchita armatury v betone. M.: Strojizdat. 1968. 232 s.
2. Bazhenov YU.M. Tekhnologiya betona. M.: ASV. 2002. 500 s.
3. Fedosov S.V., Bazanov S.M. Sul'fatnaya korroziya betona. M.: ASV. 2003. 192 s.
4. Ramachandran V.S., Fel'dman R.F., Kollepardi M. i dr. Dobavki v beton. M.: Strojizdat. 1988. 575 s.
5. Fedosov S.V. ZHidkostnaya korroziya betonov v srede s razlichnoj stepen'yu agressivnosti. / S.V.Fedosov, V.E.Rumyantseva, V.S. Konovalova, I.V. Karavaev. Vestnik grazhdanskih inzhenerov. 2017. № 4 (63). S. 113-118.
6. Rumyantseva V.E. Korroziya betona s gidrofobiziruyushchimi dobavkami. / V.E. Rumyantseva, I.V. Karavaev, V.S. Konovalova, S.A. Loginova. Povyshenie ehffektivnosti processov i apparatov v himicheskoy i smezhnyh otraslyah promyshlennosti: sbornik nauchnyh trudov Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii, posvyashchennoj 105-letiyu so dnya rozhdeniya A.N. Planovskogo. M.: FGBOU VO MGUDT. 2016. T. 2. S. 138-141.
7. Rumyantseva V.E. Massootdacha pri zhidkostnoj korrozii betonov v sredah s raznoj stepen'yu agressivnosti / V.E.Rumyantseva, V.S. Konovalova, I.V. Karavaev, S.A. Loginova, K.V. Morohov. Informacionnaya sreda vuza: materialy XXIV Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii. Ivanovo: IVGPU. 2017. T.1. № 1. S. 397-403.
8. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Konovalova V.S. Issledovanie processov korroziionnoj destrukcii zhelezobetonnih izdelij v agressivnyh sredah s hlorid-ionami. Vestnik grazhdanskih inzhenerov. 2016. № 5 (58). S. 61-67.
9. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S. Prognozirovaniye dolgovechnosti konstrukcij tipa «rezervuar» s pozicij raschetnogo i ehksperimental'nogo issledovaniya processov korrozii betona pervogo vida. Nadezhnost' i dolgovechnost' stroitel'nyh materialov, konstrukcij i osnovanij fundamentov: materialy V Mezhdunarodnoj konferencii. Volgograd: VolgGASU. 2009. S. 92-99.
10. Alekseev S.N. Dolgovechnost' zhelezobetona v agressivnyh sredah. M.: Strojizdat. 1990. 316 s.
11. Polak A.F. Raschet dolgovechnosti zhelezobetonnih konstrukcij. Ufa: izd-vo Ufimskogo neftyanogo instituta. 1983. 116 s.
12. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S., Massoperenos gidroksida kal'ciya v processah korrozii betona vtorogo vida. Uchenye zapiski inzhenerno-stroitel'nogo fakul'teta. Ivanovo: IGASU. 2008. S. 28-32.
13. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S. O nekotoryh problemah matematicheskogo modelirovaniya zhidkostnoj korrozii betona vtorogo vida. Vestnik otdeleniya stroitel'nyh nauk. M.: Orel. 2009. Vyp. 13. S. 93-101.
14. Rumyantseva V.E. EHksperimental'nye issledovaniya processov massoperenosa pri zhidkostnoj korrozii cementnyh betonov / V.E. Rumyantseva, V.L. Smel'cov, N.L. Fedosova, V.A. Hrunov, A.YA. Kosterin. Pri-volzhsnij nauchnyj zhurnal. 2010. № 1. S. 39-45.
15. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S. Massoperenos v processah zhidkostnoj korrozii vtorogo vida cementnyh betonov kontroliruemyj diffuzionno-kineticheskim soprotivleniem. Stroitel'nye materialy. 2011. № 1. S. 50-53.