

Ступень Нонна Степановна

Исследование процессов коррозии в железобетонных композициях аналитическими методами

Введение

Детальное изучение долговечности и прочности бетона, железобетона и сооружений из них актуально в связи с возведением сооружений химической и других отраслей промышленности, в которых используются и перерабатываются вещества, агрессивные по отношению к бетону и арматуре. К таким конструкциям предъявляются требования особо высокой долговечности.

Наиболее интенсивные коррозионные повреждения железобетонных конструкций отмечаются при действии на них жидких агрессивных сред, содержащих хлориды. Агрессивные хлорсодержащие среды вызывают коррозию стальной арматуры в железобетонных конструкциях, которая значительно сокращает сроки эксплуатации водохозяйственных объектов, а также ряда других объектов, подверженных контакту с хлорсодержащими средами.

Наиболее технически сложной и серьезной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций является неконтролируемое проникновение хлорид-ионов из окружающей среды. Важным аспектом является возможность определять содержание хлорид-ионов в железобетонных плитах без их демонтажа и разрушения.

Объектом наших исследований являются пробы бетона с железобетонных плит бассейна лечебного отделения филиала «Санаторий «Радон» ОАО «Белагроздравница» (Республика Беларусь).

Для анализа было отобрано 5 проб с различных участков бассейна санатория.

Методика и материалы

Для проведения испытаний пробы бетона раздробили и измельчили. Удалили легко отделяемые куски крупного заполнителя. Оставшуюся часть измельчили в шаровой планетарной мельнице (Retsch PM 100) до порошкообразного состояния.

Методика подготовки образцов к анализу – общепринятая для анализа бетона и железобетонных конструкций по 6.15.2 СТБ 1 168-99, 9.7.3 СТБ 1112).

Количественное определение хлорид-ионов проводили аргентометрией (методом Мора). В качестве индикатора применяли раствор хромата калия K_2CrO_4 .

Для определения pH среды пробы бетона массой от 75 до 100 г готовили по традиционной методике для получения вытяжки. Для приблизительного определения pH использовали универсальную индикаторную бумагу. Точное измерение pH производили pH-метром.

Анализ результатов

Хлорид-ионы могут попадать в цементный клинкер на стадии твердения, так как хлориды щелочных металлов часто используют в качестве добавок в цемент как ускорители твердения бетона. Так же хлорид-ионы могут попадать уже в готовые бетонные изделия (плиты) извне. В данном случае бетонные плиты находятся в помещении бассейна с водой, которая постоянно хлорируется для обеззараживания. Но хлорид-ионы отличаются наибольшей активирующей способностью из всех видов анионов. Влияние добавок-ускорителей на сталь заключается в том, что на поверхности металла формируются или разрушаются защитные пленки, а также изменяется электропроводность растворов. Хлорид-ионы в жидкой фазе бетона, контактирующей с арматурой, разрушают пассивирующую пленку на поверхности стали, как правило, в отдельных точках, где их концентрация достигает критического значения. Образуются гальванические пары с малым по площади анодом и значительно большим катодом, представленным пассивной поверхностью. Развитие коррозии принимает язвенный характер. Хлористые, сернокислые и азотнокислые соли щелочных металлов образуют с железом хорошо растворимые продукты. Наиболее активно разрушают защитные пленки хлорид-ионы.

Усиленная коррозия арматуры, как правило, связана с присутствием в бетоне хлоридов в количестве, превышающем 0,2 % от массы цемента. Критическое значение содержания хлорид-ионов, установленное Евростандартом EN 206-1 для бетона с напрягаемой стальной арматурой 0,1–0,2 % от массы цемента [1].

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах № 1–5 мало и не превышает критическую величину – 0,2 % от массы цемента. Полученные результаты по содержанию хлорид-ионов в анализируемых пробах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах

№ пробы	Объем вытяжки, мл	Нитрат серебра		% -ное содержание Cl ⁻ - ионов в бетоне	% -ное содержание Cl ⁻ - ионов в цементе
		Нормальность, моль-экв/л	Средний объем на титрование, мл		
1	100	0,00985	0,1167	0,0009	0,0031
2	100	0,00985	0,3167	0,0053	0,0188
3	100	0,00985	0,4833	0,0091	0,0319
4	100	0,00985	0,4767	0,0089	0,0315
5	100	0,00985	0,3867	0,0068	0,0241

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона была не ниже $pH = 11,8$. При меньших значениях pH возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. Наступление пассивности характеризуется резким облагораживанием электродного потенциала металла. Так железо в активном состоянии имеет потенциал $-0,4$ В, а в пассивном его потенциал поднимается до $+1$ В. Пассивность обеспечивается покрытием оксидных пленок: Fe_2O_3 или Fe_3O_4 [2].

В твердеющей бетонной смеси смещение потенциала стали в положительную сторону, происходит не сразу. Значение потенциала стали, зависит от влажности и от проницаемости бетона для кислорода. Начальное значение pH в бетонной смеси велико. Со временем оно изменяется, вследствие химизма процессов твердения. Поэтому важен нижний диапазон значений pH , при котором коррозия стали не идет находится в промежутке $11,5-11,8$ (по некоторым источникам эта величина составляет 12). Опытным путем установили, что диапазон потенциалов стали в бетоне при $pH = 12-12,5$, находится в области пассивности. Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации $Ca(OH)_2$ вследствие выщелачивания его проточной водой или в случае использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных слоях бетона может наблюдаться сни-

жение щелочности вследствие нейтрализации гидроксида кальция кислотными жидкостями и газами (карбонизация). Карбонизация защитного слоя бетона – самое распространенное агрессивное воздействие, которому подвергаются железобетонные конструкции, эксплуатируемые в природной среде. Углекислый газ, находящийся в атмосфере взаимодействует с гидроксидом кальция и едкими щелочами защитного слоя бетона. В результате этого значение рН жидкой фазы бетона падает с 13,0 до 11,0 и более низких значений. Такой бетон утрачивает свою защитную функцию по отношению к стали. Пассивное состояние стали нарушается и начинается процесс коррозии. Активные минеральные добавки в составе портландцемента связывают гидроксид кальция, и концентрация извести в среде может снизиться настолько, что произойдет растворение гидроалюмината кальция [2].

Все исследуемые пробы железобетонных плит бассейна показали высокие значения рН среды: от 11,37 до 12,64. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что рН исследуемых проб бетона находится в области пассивного состояния стали, что не может быть причиной последующей коррозии стальной арматуры.

Вследствие щелочности жидкой фазы, нормально насыщенного гидроксидом кальция, цементный бетон способен защитить, арматуру от коррозии. Отсутствие коррозии арматуры в бетоне обуславливается пассивностью стали в щелочной среде. Смещение потенциала стали с торможением анодного процесса в твердеющем бетоне происходит постепенно. Следует иметь в виду, что рН среды не может однотипно характеризовать состояние стали в бетоне, так как в нем могут присутствовать активирующие ионы, в нашем случае хлорид-ионы.

Таким образом, исследование строительных смесей аналитическими методами (качественное и количественное определение хлорид-ионов, определение рН водных вытяжек из бетона) позволяет изучить совместное влияние процессов карбонизации и наличия хлорид-ионов на процессы коррозии стальной арматуры, определить ее причины и способы ее устранения и предупреждения.

Выводы

На основании проведенных исследований по качественному и количественному определению хлорид-ионов и рН водных вытяжек из бетонных смесей можно сделать следующие общие выводы:

1. Химический анализ проб образцов показал наличие в бетонных смесях хлорид-ионов в концентрации, находящейся в неопасной области для конструкций с напрягаемой стальной арматурой.

2. В разных частях образцов концентрация хлорид-ионов различная, что указывает на некоторую неоднородность бетона.

3. Анализ реакции среды водных вытяжек из образцов показал достаточно высокие значения рН, что свидетельствует о низком уровне выщелачивания гидроксида кальция. Для более детального анализа причин коррозии необходимо учитывать совокупность факторов, влияющих на понижении пассивности стальной арматуры. При пониженном значении рН более малые концентрации агрессивных по отношению к стали ионов, могут вызывать ее коррозию

4. Исследование строительных смесей аналитическими методами (количественное определение хлорид ионов, определение рН водных вытяжек из бетона) позволяет дать общие рекомендации по устранению и предупреждению коррозии арматуры железобетонных конструкций:

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бетон. Часть 1: Общие технические требования, производство и контроль качества: EN 206-1. – Введ. 12.05.2000. – CEN/TC 104 (секретариат при DIN). – 103 с.

2. Ferreira R.M. Probability-based durability analysis of concrete structures in marine environment / Rui Miguel Ferreira. – Guimaraes, Portugal. – 2004.