

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОВЕЩЕСТВА НА КОРРОЗИОННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНАХ**

*РЯБЧИКОВ П. В., ЯКИМОВИЧ В. Д., КОВШАР С. Н.*  
Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

Коррозия стали в бетоне строительных конструкций не допускается, поскольку ее развитие приводит к уменьшению площади сечения арматуры и вызывает появление трещин в бетоне, снижение жесткости и несущей способности конструкций, которые не могут быть учтены расчетом. Начавшийся процесс коррозии арматуры приостановить очень трудно.

Стойкость железобетонных конструкций в условиях агрессивного воздействия предопределяется надежностью совместной работы арматуры с бетоном. Защитное действие бетона по отношению к арматуре определяется способностью цементного камня пассивировать поверхность арматуры. Нарушение прочного контакта (сцепления) арматуры и бетона, даже частичное, может способствовать развитию ее электрохимической коррозии.

Для проявления электрохимической коррозии арматуры необходимы: разность потенциалов на различных участках стержня; электрохимическая связь между участками поверхности стержня с разными потенциалами; наличие кислорода или иных «ионов-окислителей»; активное состояние металла на поверхности арматуры.

Поскольку арматурные стали вследствие особенностей состава и технологии их переработки имеют неоднородную структуру, при активном состоянии даже отдельных участков поверхности арматурных стержней возникает разность потенциалов.

Электрохимические связи между отдельными участками поверхности арматурных стержней в бетоне обусловлены тем, что бетон как капиллярно-пористое тело почти всегда содержит, кроме химически связанной, физически связанную воду, которая может служить электролитом — проводником тока между анодными и катодными участ-

ками поверхности. Содержание воды в бетоне зависит от относительной влажности окружающей среды. При 100%-ной относительной влажности среды поры бетона почти полностью насыщаются водой, а по мере ее снижения водосодержание бетона падает.

Существует некоторая критическая влажность воздуха (примерно 60%), ниже которой пленки физически связанной воды не являются сплошными и не могут связывать анодные и катодные участки поверхности арматурных стержней. Для бетона, содержащего гигроскопические вещества типа хлористых солей, критическая относительная влажность среды меньше.

Сравнительно легкий доступ кислорода к поверхности арматурных стержней в бетоне обусловлен пористостью цементного камня. Вместе с тем доступ кислорода прекращается при почти полном насыщении пор бетона водой. В бетонах с В/Ц менее 0,5 коррозия арматуры при относительной влажности окружающей среды выше 80...85% идет менее интенсивно именно вследствие недостатка кислорода.

Качественное уплотнение бетона, создание защитного слоя необходимой толщины являются лучшими средствами защиты арматуры от коррозии. При этом обеспечиваемая бетоном высокая степень щелочность воды в порах и капиллярах способствует пассивации поверхностных слоев арматурных стержней.

Пассивация поверхностных слоев арматурных стержней обеспечивается при определенном содержании гидрата окиси кальция в жидкости пор цементного камня, характеризующимся показателем рН в бетоне или растворе не ниже 11,8. Показатель рН в бетонах может меняться в зависимости от ряда факторов.

Водородный показатель рН твердеющего цементного камня зависит от вида цемента, содержания воды в цементном тесте, условий твердения, возраста цементного камня и вида добавок. В процессе твердения цементного камня его рН изменяется. Так, например, у камня из клинкерного портландцемента стандартного помола (тесто нормальной густоты) в суточном возрасте рН=12,6, а к 90-суточному возрасту он повышается до 13,8.

Камень из быстротвердеющего портландцемента (более тонко измолотого) в суточном возрасте имеет рН=12,8, а к 90-суточному возрасту — до 13,8 и может снижаться со временем. При наличии минеральных добавок в цементе показатель рН возрастает до

определенного возраста цементного камня, а далее снижается. Так, у цементного камня из, шлакопортландцемента рост показателя рН происходит примерно в первые трое суток твердения, а далее он стабилизируется, что объясняется связыванием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  активной минеральной добавкой. Наибольший показатель рН имеет цементный камень, твердевший в воде.

Водородный показатель цементного камня характеризует концентрацию ионов, в данном случае щелочных ( $\text{OH}^-$ ), и, следовательно, зависит от В/Ц исходного теста. У клинкерного портландцементного камня суточного возраста с изменением содержания воды при затворении от  $K_{\text{нг}}$  до  $1,65 K_{\text{нг}}$  показатель рН возрастает с 12,6 до 12,9, а при использовании быстротвердеющего портландцемента — с 12,8 до 12,9.

Такое изменение водородного показателя цементного камня на быстротвердеющем цементе обусловлено повышенной водопотребностью такого цемента вследствие большей его дисперсности, но (как уже отмечалось) имеет тенденцию к снижению во времени из-за прекращения гидратации цемента.

Показатель рН цементного камня и бетона зависит и от условий их твердения. При пропарке значительно увеличивается концентрация ионов  $\text{OH}^-$  независимо от В/Ц теста и режима пропарки. Объяснить это можно было бы уменьшением содержания воды в цементном камне при пропарке. Однако в процессе пропарки происходит не только удаление воды, но и появляются кристаллогидраты новообразований, а следовательно, уменьшается содержание гелеобразной составляющей цементного камня, которое предопределяет рН. Этим, по-видимому, можно объяснить и большее значение рН цементного камня на шлакопортландцементе, твердевшего в воде. В этом случае подсос воды из окружающей среды способствует развитию процессов гидратации в глубь зерен цемента.

Увеличение концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в пропариваемом цементном камне обуславливает резкое повышение рН. Так, например, в цементном камне на чистоклинкерном цементе значение рН приближается к максимально возможному — 14, которое при нормальном твердении цементного камня наблюдается лишь в 90-суточном его возрасте.

Предварительная выдержка перед пропаркой цементного камня с В/Ц от  $K_{\text{нг}}$  до  $1,4 K_{\text{нг}}$ , практически не отражается на показателе рН

его среды. При В/Ц, равном 1,65  $K_{нт}$  показатель рН с ростом продолжительности выдержки перед пропаркой значительно возрастает.

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона, оцениваемая водородным показателем рН, была не ниже 11,8. При меньших значениях рН возможна коррозия арматуры в бетоне.

Обычная бетонная смесь на портландцементе после затворения водой содержит насыщенный раствор гидрата окиси кальция, что обеспечивает рН смеси не менее 12,6, а по мере твердения бетона — 13,5...13,8. В обычном бетоне нормального твердения содержание гидрата окиси кальция составляет 10...15% от массы цемента и может пополняться за счет гидратации не полностью прогидратированных зерен цемента (в обычном бетоне степень гидратации цемента примерно 70...75%). Понижение рН среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации  $Ca(OH)_2$  вследствие выщелачивания его проточной водой или в случаях использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных (защитных) слоях бетона может наблюдаться снижение щелочности среды вследствие нейтрализации  $Ca(OH)_2$  кислотными жидкостями и газами (карбонизации), что создает опасность коррозии арматуры.

Для оценки влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на коррозионное состояние стали в бетоне в их присутствии, а также на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре в агрессивной солевой среде, использовали бетон составов №№1-5 таблицы 1, в который вводили разное количество добавки УНМ: от 0 до 0,15 % от массы цемента.

В этих экспериментах использовали наиболее эффективный вид УНМ, определенный на предыдущих этапах работы [1-3]—УНМ-1, предоставляемый «ИТМО» НАН Беларуси.

Развитие реакций клинкерных минералов цемента с водой энергетически неоднородно. В частности, гидролизно-гидратационный, первичный этап этих реакций, протекает с выделением теплоты. Образование же новых фаз, в виде кристаллогидратов алюминатов, ферритов и основных (как по общему объему, так по определяющему влиянию на прочность цементного камня) – кристаллогидратов силикатной группы ( $nCaO \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$ ), требует затрат энергии от реагирующей системы «цемент-вода». Оба этих процесса (после относительно короткого индукционного (подготовительного) пери-

ода, длящегося обычно 1 – 3 ч идут параллельно, накладываясь друг на друга.

Введение в реагирующую систему цементного теста энергетически активного вещества УНМ, которое содержит значительное количество элементарных составляющих в виде отдельных ультрадисперсных элементов, одностенных и многостенных трубок, коротких волокон, характеризующегося значительным потенциалом поверхности, который сконцентрирован, сосредоточен в малых, по существу – нанообъемах [4], способствует ускоренному возникновению кристаллогидратов в твердеющей системе.

Как следствие, из-за смещения некоторого равновесия в протекающих реакциях цемента с водой, глубже и активнее развиваются гидролизно-гидратационные процессы, с образованием в итоге большего количества кристаллогидратных новообразований в присутствии УНМ. В этом случае эффект ускорения «провоцируют» собственно частицы УНМ, являясь своеобразной физико-энергетической подложкой-затравкой [5], понижающей энергетический порог работы, которую необходимо затратить реагирующей системе «цемент-вода» на образование отдельных кристаллогидратов и последующее формирование их множества в виде спонтанно-организующейся структуры.

Такое вмешательство в процесс формирования образующейся пространственной структуры кристаллогидратов способствует росту плотности и прочности цементного камня и бетона на его основе, что, в свою очередь, может положительно сказаться на защитных свойствах бетона по отношению к стальной арматуре.

Основными задачами данных исследований являлись на первом этапе – выявление возможного влияния вещества углеродной нанодобавки на сохранность стальной арматуры в тяжелом бетоне, а затем – оценка защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре при внешней агрессии среды.

Для достижения поставленной цели был проведен комплекс исследований о возможном коррозионном воздействии добавок УНМ на арматуру в бетоне по методике СТБ 1168-99 [6] по «направлению 1» при разовом насыщении бетона водой с последующим «снятием» поляризационных кривых, так и при циклическом насыщении-высушивании (при насыщении в 5 % растворе NaCl).

Физико-химическая сущность исследований заключается в том, что под влиянием положительного потенциала, приложенного к арматуре, побуждается движение отрицательно заряженных ионов (находящихся в жидкости, заполняющей поры насыщенного водой бетона) к арматуре. Чем больше свободных (не связанных) отрицательно заряженных ионов в жидкой фазе, тем сильнее ток и его плотность, приходящаяся на единицу площади стального стержня, и тем значительнее опасность коррозии арматуры в бетоне.

*Методика изготовления образцов.*

Составы бетона по таблице 1. Подвижность бетонной смеси составила 5 – 7 см (П2). Вода затворения – питьевая вода.

В качестве арматуры использовали стержни  $\varnothing = 10$  мм из стали Ст. 3, которые были очищены, отшлифованы и обезжирены ацетоном и забетонированы по центральной оси образцов в соответствии с СТБ 1168-99. Изготавливали по 2 партии образцов (при 3-х образцах в партии) по каждому испытанию для каждого состава бетона.

Образцы твердели 28 сут. в нормально-влажностных условиях.

*Методика одноциклических испытаний.*

В соответствии с положениями стандарта [6] при испытаниях по «направлению 1» образцы партии № 1 насыщали питьевой водой до постоянной массы, затем образец помещали в сосуд испытательной установки, заполненный водой.

Сущность дальнейших электрохимических испытаний заключалась в получении данных для построения анодной поляризационной кривой. Для этого выявляли (для каждого образца поочередно) величину установившегося потенциала (отрицательного) стальной арматуры. Затем ее поляризовали от величины выявленного:  $E_{уст.}$ , мВ, до потенциала «+1000 мВ», в течение - 60 мин и ступенчато (через каждые 100 мВ) регистрировали величину силы тока.

По окончании процесса поляризации измеряли омическое сопротивление между рабочим электродом и электродом сравнения для определения поправки к величине потенциала стальной арматуры.

После обработки полученных данных строили анодные поляризационные графики.

*Методика циклических испытаний.*

При контроле коррозионного состояния стальной арматуры под действием внешней агрессивной среды путем циклических испыта-

ний армированные образцы подвергали 20 циклам (по [6]– достаточно 10 циклов) попеременного насыщения в растворе соли (5 % раствор NaCl) и высушивания, после чего (в насыщенном состоянии) проводили электрохимические испытания по ранее изложенной методике. При каждом цикле «насыщение-высушивание» водонасыщение образцов вели 24 часа и высушивали их за 24ч при температуре  $40 \pm 5$  °С.

Для испытаний готовили 2 партии образцов. Вначале испытывали одну из них и сравнивали полученные данные с ранее полученными данными, при однократном цикле испытаний. Если по результатам циклических испытаний не произошло ухудшение показателей коррозионного состояния арматуры или произошло явное ухудшение их относительно установленных при одноциклическом насыщении бетона, можно сделать итоговый вывод на основе результатов циклических испытаний первой партии образцов. Если ситуация неустойчива и данные противоречивы, может оказаться необходимым циклическое испытание второй партии образцов для подтверждения влияния добавки УНМ на защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре в железобетоне.

*Оценка влияния нанодобавки на коррозию арматуры при одноциклических испытаниях.*

На рисунках №№ 1–3 частично приведены экспериментальные данные исследований коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне, не содержащем нанодобавки (рисунок 1) и с нанодобавкой (рис. 2 и 3).

Результаты анализа поляризационных кривых одноциклических электрохимических испытаний, приведены в таблице 1. На их основании можно сделать однозначный вывод о том, что введение нанодобавок УНМ в бетон не оказывает активирующего воздействия на стальную арматуру в бетоне и не вызывает изменений ее коррозионного состояния в сравнении с бетоном на чистоклинкерном цементе (Д0) и может применяться в железобетонных изделиях и конструкциях без ограничений.

Таблица 1

**Результаты одноциклических испытаний (водная среда)  
и после 20 циклов**

в 5 % растворе NaCl в зависимости от дозировки УНМ

№ состава	Характеристики бетона				Состояние арматуры
	Ц	Щ	П	Добавка УНМ-1, % от МЦ	
<b>А. Одноциклические испытания</b>					
1	350	1125	750	0	Устойчивое пассивное состояние стали
2	350	1125	750	0,025	Устойчивое пассивное состояние стали
3	350	1125	750	0,05	Устойчивое пассивное состояние стали
4	350	1125	750	0,075	Устойчивое пассивное состояние стали
5	350	1125	750	0,1	Устойчивое пассивное состояние стали
6	350	1125	750	0,15	Устойчивое пассивное состояние стали
<b>Б. После 20 циклов насыщения-высушивания</b>					
1.1	350	1125	750	0	Устойчивое пассивное состояние стали
2.1	350	1125	750	0,025	Устойчивое пассивное состояние стали
3.1	350	1125	750	0,05	Устойчивое пассивное состояние стали
4.1	350	1125	750	0,075	Устойчивое пассивное состояние стали
5.1	350	1125	750	0,1	Устойчивое пассивное состояние стали
6.1	350	1125	750	0,15	Устойчивое пассивное состояние стали



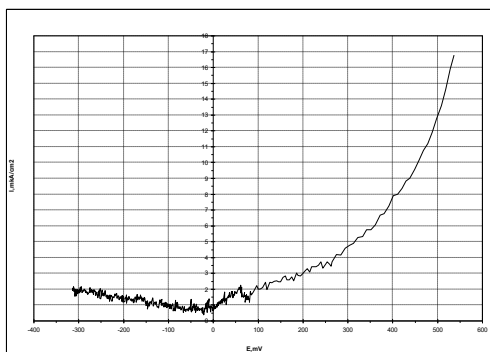


Рис. 1. Поляризационная кривая образца состава № 1 (водная среда)

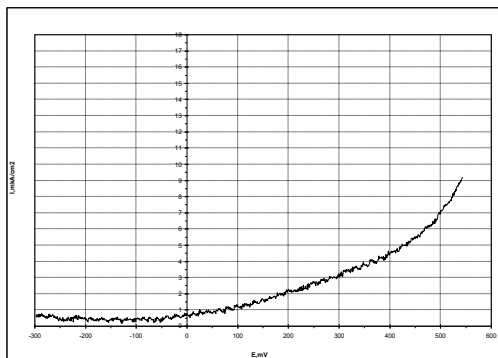


Рис. 2. Поляризационная кривая образца состава № 3 (водная среда)

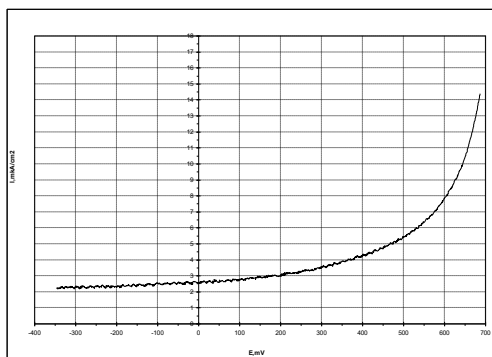


Рис. 3. Поляризационная кривая образца состава № 5 (водная среда)

Оценка влияния нанодобавки на защитные свойства бетона и коррозию арматуры при циклических испытаниях.

На рис. 4 – 6 приведены экспериментальные данные исследований коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне (без рисунков 4 и с нанодобавкой) при циклических испытаниях (насыщение в 5 % растворе NaCl-высушивание).

Оценка влияния нанодобавки на защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре при внешней агрессии хлоридов (насыщение в 5-% растворе NaCl) отражается данными рис. №№ 4–6 и таблицы 1, где обобщенно представлены результаты циклических испытаний из которых следует, что введение в цемент нанодобавки не вызывает изменений в защитной способности бетона по отношению к стальной арматуре, включая исследования в динамике процесса воздействия от «0» до «20» циклов.

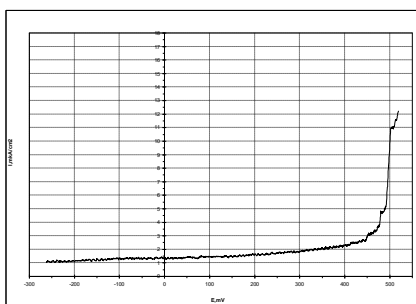


Рис. 4. Поляризационная кривая образца состава № 1.1 (5% раствор NaCl)

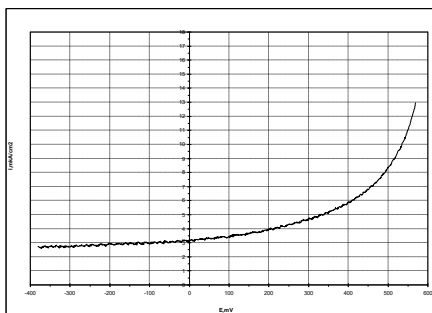


Рис. 5. Поляризационная кривая образца состава № 3.1 (5% раствор NaCl)

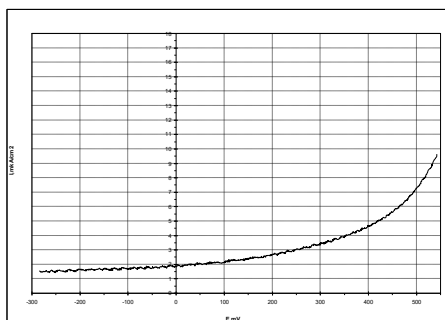


Рис. 6. Поляризационная кривая образца состава № 5.1 ( 5% раствор NaCl)

**Выводы.** На основании проведенных исследований можно сделать однозначный вывод о том, что нанодобавка не оказывает активирующего воздействия на стальную арматуру в бетоне и не вызывает изменений ее коррозионного состояния, в сравнении с бетоном на чистоклинкерном цементе (Д0) и может применяться в железобетонных изделиях и конструкциях без ограничений. Очевидно, что сталь в бетоне с 3-х кратным превышением дозировки УНМ (0,15 % от МЦ) над рекомендуемой (~ 0,05 % от МЦ) [2] «не реагирует» на эти изменения. Анодные поляризационные кривые характеризуются общими закономерностями изменения и величиной плотности тока  $i < 5 \text{ мКА/см}^2$  при потенциале «+300, мВ» во всех случаях, т.е. как для бетона без УНМ, так и при его наличии в количестве (0,025...0,15) % от МЦ. Это свидетельствует о возможности применения УНМ при любых практикуемых вариантах армирования железобетонных конструкций, включая армирование стержневой арматурой, проволокой и сортаментом арматуры на ее основе (канаты, пряди, пучки, отдельные арматурные элементы из проволоки) без и при наличии преднапряженной арматуры.

Оценка влияния нанодобавки на защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре при внешней агрессии хлоридов (насыщение в 5 % растворе NaCl) показала, что введение в бетон нанодобавки не вызывает существенных изменений в его защитной способности по отношению к стальной арматуре, включая исследования в динамике процесса воздействия от «0» до «20» циклов.

Очевидно, что вещественный состав УНМ не содержит ионов-окислителей, способных вызвать коррозию стали. А повышение

плотности бетона при введении УНМ способствует снижению его проницаемости и повышению защитной способности при воздействии внешней агрессивной эксплуатационной (или испытательной) среды, что подтверждает практическое отсутствие реакции стали на внешнее воздействие хлор-ионов при циклических испытаниях образцов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батяновский, Э. И. Теоретические предпосылки и эффективность использования углеродных наноматериалов в цементном бетоне / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. тр. в 2 ч. Ч. 2 Технология бетона / редкол.: М. Ф. Марковский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2009. – С. 100–117.

2. Батяновский, Э. И. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня / Э. И. Батяновский, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, П. В. Рябчиков, П. П. Самцов // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1–2 (28–29). – С. 3–10.

3. Батяновский, Э. И. Особенности технологии бетона прочностью 100-150 МПа с углеродными наноматериалами / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2012. – № 2 (41). – С. 59–66.

4. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.

5. Линников, О. Д. Закономерности кристаллизации неорганических солей из водных растворов: дис. докт. химич. наук: 02.00.04/ О. Д. Линников. – Екатеринбург, 2011. – С. 32–46 (469 с.).

6. Методы контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона: СТБ 1168-99 Бетоны. – Введ. 01.01.2000. – Минск: Министерство архитектуры и строительства РБ, 1999. – 23 с.